E 1446

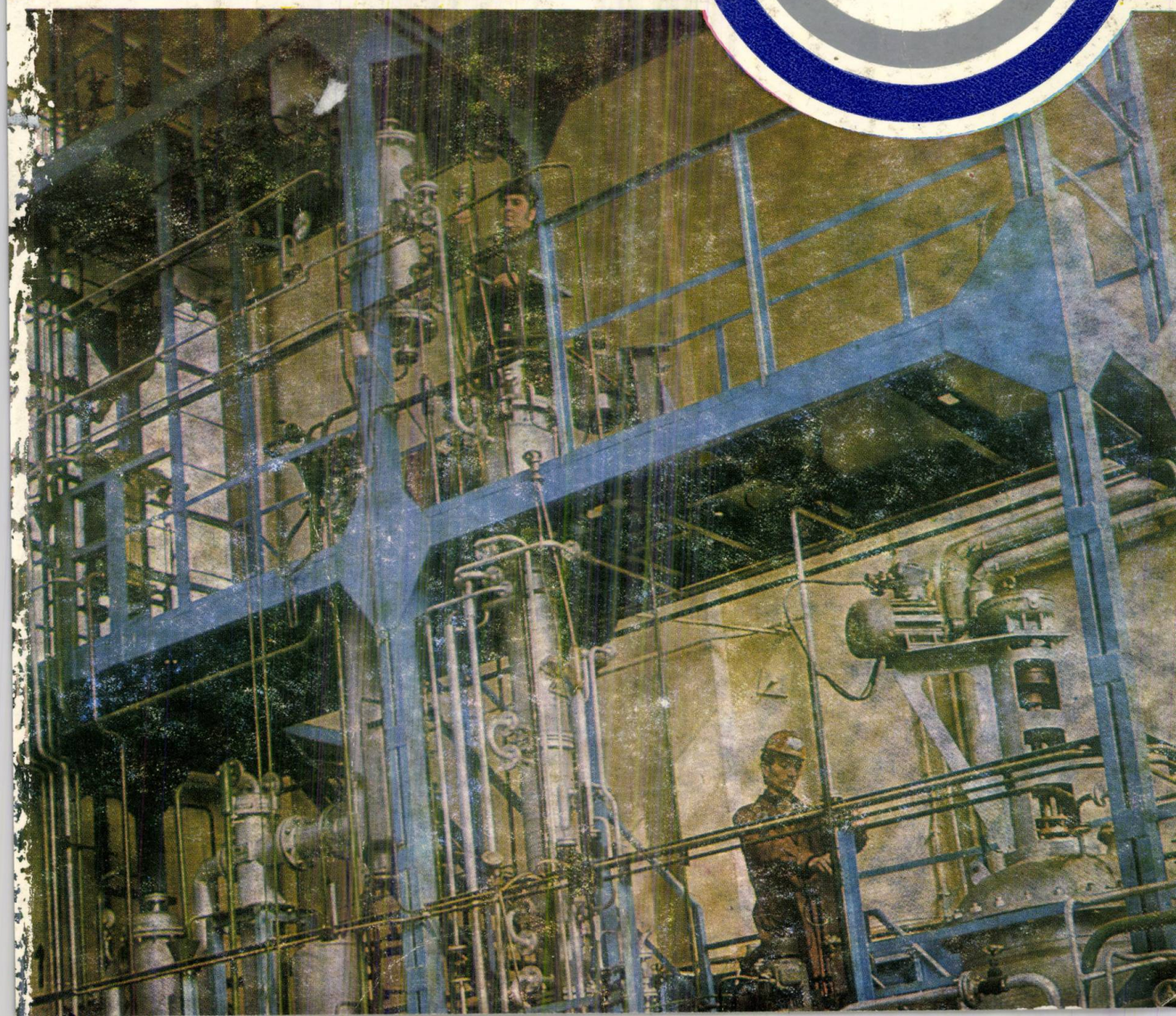
66

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Ianuarie 1981
vol. 32 pag. 1—100
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (1) 1—100 (1981)

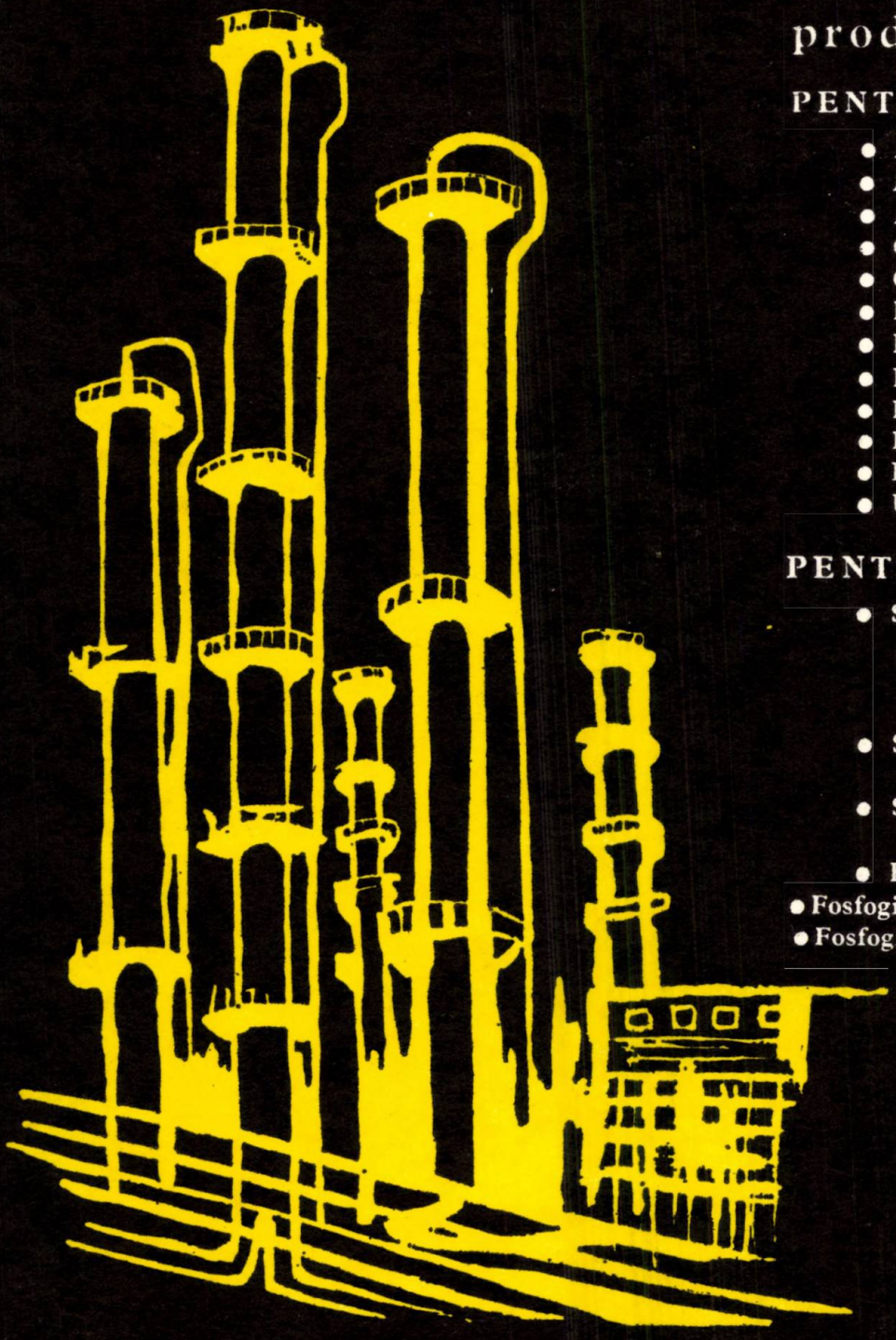
1



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE NĂVODARI

Jud. Constanța

Telefon: 14 970; Telex: 246



produce:

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Cenuși de pirită
- Criolită
- Fluorură de aluminiu
- Fluozirconat de potasiu tehnic
- Hidroxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de zirconiu tehnic
- Bioxid de sulf lichid
- Bioxid de siliciu
- Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat concentrat granulat
  Calitatea I (45% P_2O_5);
  Calitatea a II-a (40% P_2O_5);
  Calitatea a III-a (38% P_2O_5)
- Superfosfat simplu pulbere:
  Calitatea I (19% P_2O_5)
- Superfosfat simplu granulat
  (18–20% P_2O_5)
- Fosforită activată (24% P_2O_5 min.)
- Fosfogips – amendament pentru agricultur
- Fosfogips pentru industria cimentului

CICh
NĂVODARI

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

revista de chimie

materiale plastice

CONSILIUL DE CONDUCERE
AL
REVISTEI DE CHIMIE
ŞI
MATERIALE PLASTICE

PREŞEDINTE: **Maria Ionescu**

VICEPREŞEDINŢI: **Sever Şerban; Gavril Musca**

C. Andrei; Fl. Badea; L. Badea; Al. Balaban; Silvia Bittman; Al. Boabă; Felicia Cornea; D. Cornilescu; Gh. Deixner; I. Diaconescu; J. Dimitriu; M. Dimonie; Viorica Dobrescu; D. Goidea; M. Gheorghiu; I. Haiduc; J. Herşcovici; V. Ioniţă; V. V. Jinescu; C. Luca; Gh. Manolescu; S. Matache; A. Măgureanu; R. Mihail; V. Momanu; E. Niculescu-Mizil; D. Nicolaescu; V. Poltoraţchi; N. Popovici; I. Racu; I. Ruţă; Ş. Saidac; D. Săndulescu; Cr. Simionescu; Felicia Stoenescu; A. Teodoru; M. Vass; Rodica Vilcu; R. Vîlceanu; T. Volintiru; P. Zugrăvescu.

revista de chimie

materiale plastice

ОБЪЕДИНЕННАЯ ... 1883

revista de chimie

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU; DIDI DRODTLOFF (secretar principal de redacție)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Ianuarie 1981
vol. 32 pag. 1—100
Chem. Abs.:
RCBdAU 32 (1) 1—100 (1981)

1

Sărbătorirea tovarășului Nicolae Ceaușescu cu ocazia aniversării zilei sale de naștere și Festivitatea aniversării zilei de naștere a tovarășei Elena Ceaușescu 4

GH. CARANFIL
Cercetarea științifică și tehnologică proprie—suportul trainic al dezvoltării chimiei românești 9

FR. A. GOTHARD, AL. BÂRHALA și D. I. MARCHIDAN
Utilizarea datelor fizico-chimice la fundamentarea proceselor de separare prin distilare, rectificare și extracție 11

O. IORDACHE
Filtrarea în adîncime 17

C. PETRE, AL. DUCA și GR. POP
Oxidehidrogenarea butenelor la butadienă. II. Determinarea parametrilor cinetici 20

M. CÂRSTEA și E. DRĂGUȘIN
Hidroliza unor 2,4-diclor-*s*-triazine-6-substituite 24

G. ANDREI, S. ONEA, C. ANDREI și G. MUSCA
Noi dezvoltări ale catalizatorilor pe bază de crom utilizați la polimerizarea etilenei 31

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU și E. IVANA
Disproporționarea oxidului de carbon în prezența unui catalizator cu nichel 38

I. SIMINICEANU, P. ROTARU, C. CALISTRU, L. UNGURU, Ș. BLEJOIU și I. BUCUR
Macrocinetica procesului de conversie a oxidului de carbon pe catalizator oxidic fier—crom. II. Interpretarea datelor cinetice 41

ȘT. IVĂȘCAN, V. FILIP și R. I. FILIP
Contribuții la studiul comportării la coroziune, în medii de solvenți organici clorurați, a unor materiale metalice. I. Influența diferiților factori asupra procesului de coroziune 48

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU și I. NICULESCU
Studiul decolorării apelor reziduale din vopsitorii prin ozonizare și flotație. II. Decolorarea prin flotație a soluțiilor de colorant 53

I. SÂRGHIE, E. SÂRGHIE și V. ȘUNEL
Parametrii de activare privind cinetica extracției fierului cu trifluoroacetilacetonă 57

I. MUNTEAN și R. POPESCU
Determinarea conținutului de grupe CH_3 din uleiurile minerale prin spectroscopie în IR 61

L. VLĂDESCU și AL. FL. CHIRU
Separarea și concentrarea cromului cu rășini schimbătoare de ioni 64

D. NEGOIU, M. S. IONESCU și C. CRISTESCU
Caracterizarea și evaluarea analitică a unui electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv 67

A. PAVEL
Acțiunea distructivă a hidrogenului în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice. I 71

SCURTE COMUNICĂRI

L. PANDELE
Proprietățile termice ale catalizatorului de metanizare 82

● Cronică 30 ● Noutăți pe meridiane 84 ● Documentare 91 ● Recenzii 19, 23, 29, 40, 47, 56, 63, 90 ● Brevete 37, 70.

Coperta: Institutul de cercetări pentru produse auxiliare organice—Mediaș. Instalație experimentală.

CONTENTS

Editorial 4

GH. CARANFIL
Indigenous Scientific and Technological Research — Strong Basis of the Development of Romanian Chemistry 9

FR. A. GOTHARD, A. BÂRBALA, D. I. MARCHIDAN
Utilization of Physico-Chemical Data in Substantiating Separation Processes by Distillation, Rectification and Extraction 11

O. IORDACHE
Deep Bed Filtration 17

C. PETRE, AL. DUCA, GR. POP
Oxydehydrogenation of Butenes to Butadiene. II. Determination of Kinetic Parameters 20

M. CÂRSTEA, E. DRĂGUŞIN
Hydrolysis of Substituted 2,4-Dichloro-*s*-Triazines 24

G. ANDREI. S. ONEA, C. ANDREI. G. MUSCA
New Developments of Chromium Catalysts Used in Ethylene Polymerization 31

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU, E. IVANA
Carbon Oxide Disproportionation in the Presence of a Nickel Catalyst 38

I. SIMINICEANU, P. ROTARU, C. CALISTRU, L. UNGURU, S. BLEJOIU, I. BUCUR
Macrokinetics of Carbon Oxide Conversion on Fe—Cr Oxidic Catalyst. II. Interpretation of Kinetic Data 41

ST. IVĂŞCAN, V. FILIP, R. I. FILIP
Contributions to the Study on Corrosion Behaviour of some Metal Materials in Chlorinated Organic Solvent Media. I. Influence of Various Factors on Corrosion Process 48

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU
Study on Decolouration of Waste Waters from Dye Works by Ozonization and Flotation. II. Decolouration by Flotation of Dye Solutions 53

I. SÂRGHIE, E. SÂRGHIE, V. ŞUNEL
Activation Parameters Concerning the Kinetics of Iron Extraction with Trifluoroacetylacetone 57

I. MUNTEAN, R. POPESCU
Determination of CH_3 Group Content in Mineral Oils by IR Spectroscopy 61

L. VLĂDESCU, AL. F. CHIRU
Separation and Concentration of Chromium with Ion Exchange Resins 64

D. NEGOIU, M. S. IONESCU, C. CRISTESCU
Analytical Characterization and Evaluation of a Cu^{2+}-Selective Membrane Electrode 67

A. PAVEL
Destructive Action of Hydrogen on the Components of Petrochemical Plants. I 71

BRIEF REPORTS

L. PANDELE
Thermal Properties of the Methanation Catalyst 82

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202 România

COVER: The Research Institute for Organic Auxiliary Products — Mediaş. Experimental Installation

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая статя 4

Г. КАРАНФИЛ
Собственное научное и технологическое исследование — прочная поддержка в развитии румынской химии 9

Ф. А. ГОТХАРД, А. БЫРБАЛЭ, Д. И. МАРКИДАН
Использование физико-химических данных для обоснования дистиляционных, ректификационных и экстракционных процессов разделения 11

О. ЙОРДАКЕ
Глубиннаня фильтрация 17

К. ПЕТРЕ, А. ДУКА, Г. ПОП
Оксидегидрогенирование бутенов до бутадиена. II. Определение кинетических параметров. 20

М. КЫРСТЕА, Е. ДРЭГУШИН
Гидролиз некоторых 6-подставленных 2,4-дихлор-*s*-триазинов 24

Г. АНДРЕЙ, С, ОНЯ, К. АНДРЕЙ, Г. МУСКА
Новые рзвития катализаторов на основе хрома применяемых при полимеризации этилена 31

Л. ТОПОР, И. МОЛДОВЯНУ, Е. ИВАНА
Диспропорционирование окиси углерода в присутствии никелового катализатора 38

И. СИМИНИЧЕАНУ, П. РОТАРУ, К. КАЛИСТРУ, Л. УНГУРУ, С. БЛЕЖОЮ, И. БУКУР
Макрокинетика процесса конверсии окиси углерода на окисловом железо-хромном катализаторе. II. Истолкование кинетических данных 41

Ш. ИВЭШКАН, В. ФИЛИП, Р. И. ФИЛИП
Изучение корозионного поведения металических изделий в средах содержащих хлорированные органические растворители. I. Влияние разных факторов на процесс коррозии 48

Л. СТОЙКА, К. БЕЖАН, В, КЭТУНЯНУ, И. НИКУЛДЕСКУ
Излучение обесцвечивания остаточных вод из красильных при помощи озонирования и флотации. II. Обесцвечивание при помощи флотации растворов крастителя. 53

И. СЫРГИЕ, Е. СЫРГИЕ, В. ШУНЕЛ
Активационные параметры кинетики экстракции железа трифлуорацетил-ацетоном 57

И. МУНТЯН, Р. ПОПЕСКУ
Определение содержания групп CH_3 в минеральных маслах методом ИК спектроскопии 61

Л. ВЛЭДЕСКУ, А. Ф. КИРУ
Выделение и концентрирование хрома в ионообменных смолах 64

Д. НЕГОИЮ, М. С. ИОНЕСКУ, К. КРИСТЕСКУ
Характеризация и аналитическое оценивание мембранного Cu^{2+}-селективного электрода 67

А. ПАВЕЛ
Разрушающее действие водорода в компонентах технологических нефтехимических установок. I 71

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ПАНДЕЛЕ
Термические свойства метанизационного катализатора 82

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202 România

ОБЛОЖКА: Исследовательский Институт для органических спомагательных веществ — Медиашь. Опытная установка

INHALT

Leitartikel 4

GH. CARANFIL

Wissenschaftliche und technologische Eigenforschung – dauerhafte Grundlage für die Entwicklung der rumänischen Chemie 9

FR. A. GOTHARD, A. BÂRBALA, D. I. MARCHIDAN

Anwendung der physikalisch-chemischen Daten zur Fundamentierung der Abtrennungsprozesse durch Destillation, Rektifikation und Extraktion 11

O. IORDACHE

Tieffiltration 17

C. PETRE, AL. DUCA, GR. POP

Oxydehydrierung der Butene in Butadien. II. Bestimmung der kinetischen Parameter 20

M. CÂRSTEA, E. DRĂGUŞIN

Hydrolise einiger 6-substituierten 2,4-Dichlor-s-Triazine 24

G. ANDREI, S. ONEA, C. ANDREI, G. MUSCA

Neue Entwicklungen der in der Äthylenpolymerisation verwendeten Chromkatalysatoren 31

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU, E. IVANA

Disproportionierung des Kohlenoxyds in Gegenwart eines Katalysators mit Nickel 38

I. SIMINICEANU, P. ROTARU, C. CALISTRU, L. UNGURU, S. BLEJOIU, I. BUCUR

Makrokinetik des Umsatzprozesses des Kohlenoxyds auf oxydischen Eisen-Chrom-Katalysator. II. Auswertung der kinetischen Daten 41

ST. IVĂŞCAN, V. FILIP, R. I. FILIP

Beiträge zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens einiger Metallwerkstoffe in organischem chloruriertem Lösungsmittelmedium. I. Einfluss verschiedener Faktoren auf den Korrosionsprozess 48

L. STOICA, C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU

Untersuchung der Abwasserklärung in Färbereien durch Ozonisierung und Schwimmaufbereitung. II. Entfärbung der Farbstofflösungen durch Schwemmaufbereitung 53

I. SÂRGHIE, E. SÂRGHIE, V. ŞUNEL

Aktivierungsparameter der Kinetik der Eisenextraktion mit Trifluoroazetylazeton 57

I. MUNTEAN, R. POPESCU

Bestimmung des Gehalts an CH_3-Gruppen in Mineralöle durch IR-Spektroskopie 61

L. VLĂDESCU, AL. F. CHIRU

Abscheidung und Konzentration des Chroms mit Ionenaustauschharzen 64

D. NEGOIU, M. S. IONESCU, C. CRISTESCU

Kennzeichnung und analytische Bewertung einer selektiven Cu^{2+}-Membranelektrode 67

A. PAVEL

Zerstörende Wirkung des Wasserstoffs in den Bauteilen der petrochemischen Anlagen. I 71

KURZNACHRICHTEN

L. PANDELE

Thermische Eigenschaften des Methanisierungskatalysators 82

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei. nr. 139, C.P. 12–202 România

TITEL BILD: Forschungsinstitut für organische Zusatzprodukte – Mediaş. Experimentalanlage

SOMMAIRE

Editorial 4

GH. CARANFIL

Recherche scientifique et technologique propre– une base solide pour le développement de la chimie roumaine 9

FR. A. GOTHARD, AL. BÂRBALA, D. I. MARCHIDAN

Utilisation des données physico-chimiques dans la consolidation des processus de séparation par distillation, rectification et extraction 11

O. IORDACHE

Filtration en profondeur 17

C. PETRE, AL. DUCA, GR. POP

Oxydéhydrogénation des butènes au butadiène. II. Détermination des paramètres cinétiques 20

M. CÂRSTEA, E. DRĂGUŞIN

Hydrolyse de quelques 2,4-dichlor-s-triazines-6-substituées 24

G. ANDREI, S. ONEA, C. ANDREI, G. MUSCA

Nouveaux développements des catalyseurs à base de chrome utilisés dans la polymérisation de l'éthylène 31

L. TOPOR, I. MOLDOVEANU, E. IVANA

Disproportionnation de l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur à nickel 38

I. SIMINICEANU, P. ROTARU, C. CALISTRU, L. UNGURU, S. BLEJOIU, I. BUCUR

Macrocinétique du processus de conversion de l'oxyde de carbone sur catalyseur oxydique fer-chrome. II. Interprétation des données cinétiques 41

ST. IVĂŞCAN, V. FILIP, R. I. FILIP

Contibutions à l étude du comportement à la corrosion en milieux de solvents organiques chlorurés de quelques matériaux métalliques. I. Influence de différents facteurs sur le processus de corrosion 48

L. STOICA. C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, I. NICULESCU

Etude de la décoloration des eaux résiduaires des ateliers de peinture par ozonisation et flottation. II. Décoloration par flottation des solutions de colorant 53

I. SÂRGHIE, E. SÂRGHIE, V. ŞUNEL

Paramètres d'activation concernant la cinétique de l'extraction du fer à trifluoroacétylacétone 57

I. MUNTEAN, R. POPESCU

Détermination du contenu des groupes CH_3 des huiles minérales par spectroscopie en I.R. 61

L. VLĂDESCU, AL. F. CHIRU

Séparation et concentration du chrome avec des résines échangeuses d'ions 64

D. NEGOIU, M. S. IONESCU, C. CRISTESCU

Caractérisation et évaluation analytique d'une éloctrode-membrane Cu^{2+}—sélective 67

A. PAVEL

Action distructive de l'hydrogène dans les composantes des installations technologiques pétrochimiques. I 71

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. PANDELE

Propriétés thermiques du catalyseur de méthanisation 82

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

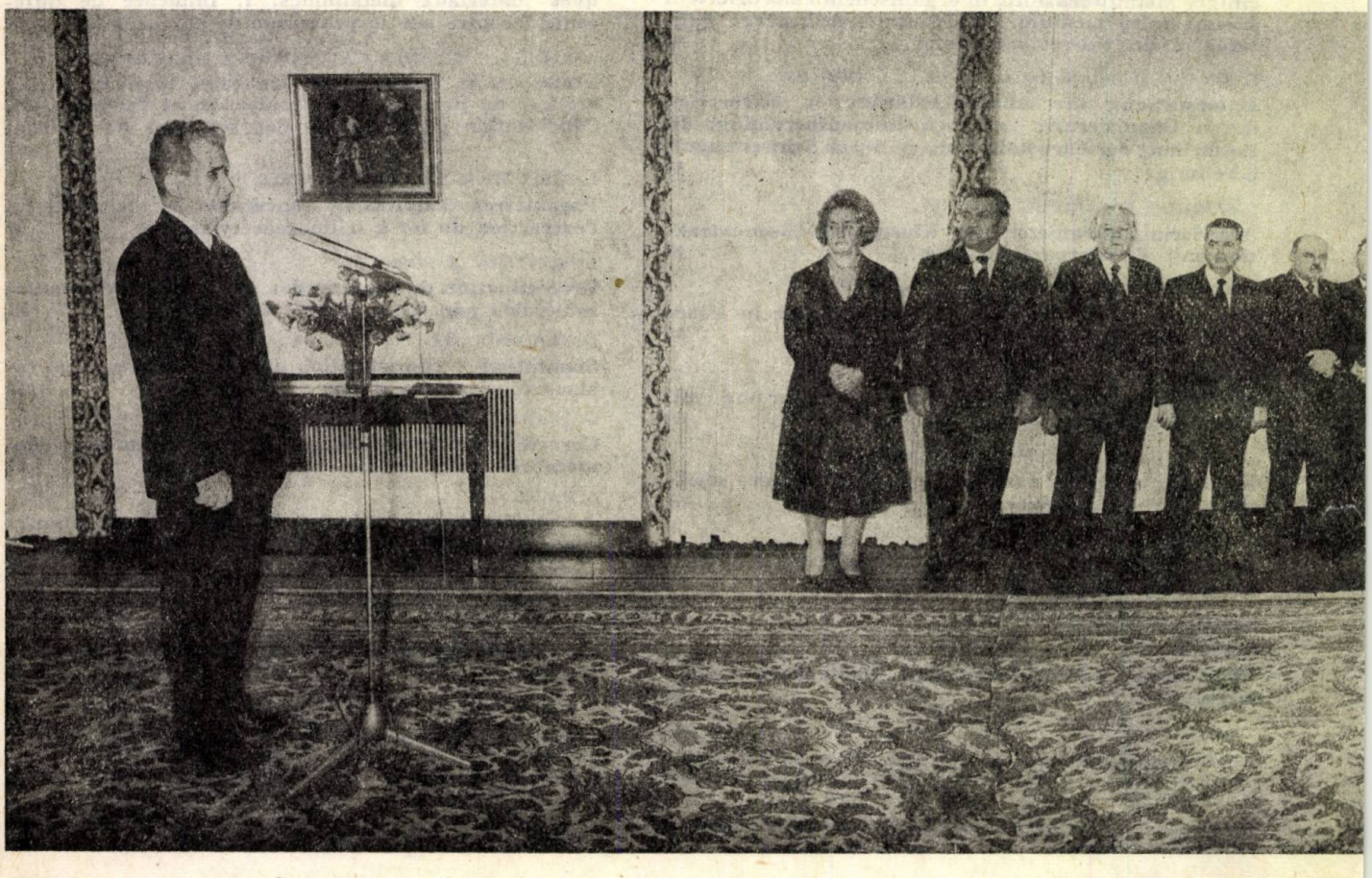
LA COUVERTURE: Institut de recherches pour les produits auxiliaires organiques–Mediaş. Installation experimentale

Sărbătorirea tovarășului Nicolae Ceaușescu cu ocazia aniversării zilei sale de naștere — prilej de manifestare a sentimentelor de dragoste și aleasă stimă față de cel mai iubit fiu al poporului

Întregul nostru popor a sărbătorit, la 26 ianuarie, cu prilejul zilei sale de naștere, pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al partidului, președintele Republicii, aducînd un omagiu fierbinte marelui fiu al țării, care, aflat la cîrma partidului și a statului veghează neabătut la înflorirea continuă a României socialiste, la înfăptuirea idealurilor de progres și bunăstare, de pace și largă colaborare internațională ale poporului român.

Prin numeroase manifestări, desfășurate pe tot cuprinsul țării, prin călduroase telegrame și mesaje de felicitare, prin însemnate fapte de muncă națiunea întreagă a cinstit cu sentimente de înaltă prețuire, de profundă dragoste și recunoștință pe revoluționarul care, în epoca construcției socialiste și cu deosebire în răstimpul ultimilor 15 ani, s-a dovedit ctitorul celor mai cutezătoare programe de dezvoltare social-economică din întreaga istorie a patriei, pe omul care, prin prezența sa în fruntea partidului și a țării întregi, dă garanția că tot ceea ce este astăzi speranță și nădejde va fi mîine certitudine, realitate vie.

În Scrisoarea Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. adresată tovarășului Nicolae Ceaușescu, cu ocazia zilei sale de naștere, ce i-a fost înmînată cu prilejul ceremoniei care a avut loc la Comitetul Central al partidului, se subliniază: „Întreaga noastră națiune apreciază rolul decisiv pe care-l aveți în elaborarea și înfăptuirea politicii de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate pe pămîntul României, magistrala contribuție teoretică și practică pe care o aduceți — aplicînd creator adevărurile generale ale materialismului dialectic și istoric, principiile socialismului științific la condițiile concrete din țara noastră — la fundamentarea și elaborarea celor mai corespunzătoare soluții pentru rezolvarea problemelor complexe ale construcției



noii orînduiri, pentru asigurarea mersului ferm al patriei pe calea socialismului și comunismului. Uriașa dumneavoastră activitate organizatorică și politică, realismul și spiritul profund științific pe care-l manifestați cu strălucire în toate împrejurările, căile și mijloacele înnoitoare, profund revoluționare pe care le promovați cu consecvență neabătută în organizarea și conducerea vieții noastre economice, politice, culturale și sociale, au imprimat și imprimă un profund dinamism întregii opere de edificare a noii orînduiri, impulsionează puternic energiile și capacitatea de creație a poporului în lupta pentru o calitate nouă, superioară în toate domeniile construcției socialiste din patria noastră".

Amplele manifestări culturale și politice au evidențiat contribuția hotărîtoare adusă de tovarășul

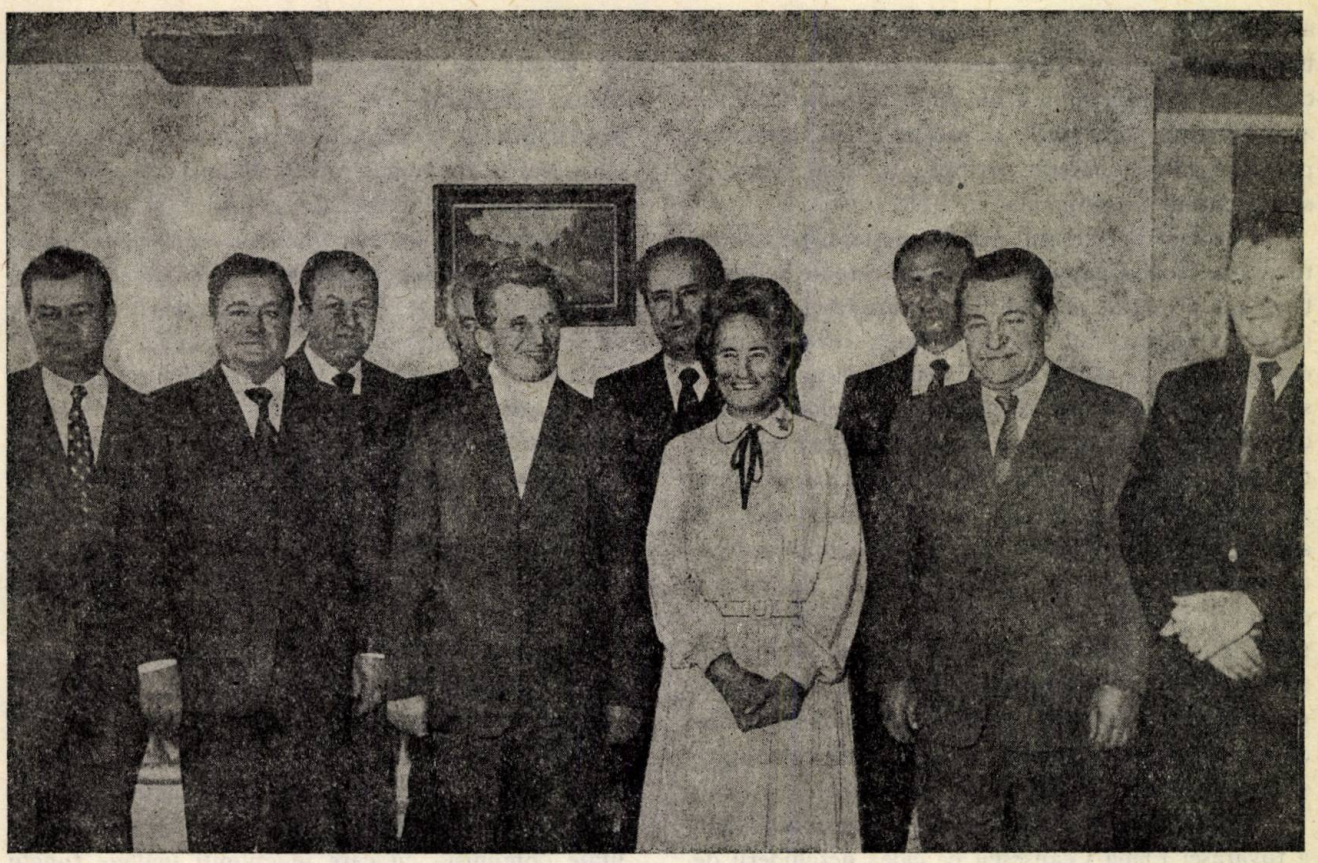
Nicolae Ceaușescu la întărirea rolului conducător în societate a Partidului Comunist Român — centrul vital și conștiința întregii națiuni, înaltul exemplu de luptă neabătută pentru întărirea continuă a legăturii partidului cu clasa muncitoare, cu țărănimea și intelectualitatea, cu masele largi ale poporului, preocuparea deosebită pentru dezvoltarea și perfecționarea continuă a democrației muncitorești, a democrației socialiste, pentru lărgirea cadrului organizatoric de participare plenară, în condiții de deplină egalitate a oamenilor muncii, a tuturor fiilor patriei strîns uniți în Frontul Democrației și Unității Socialiste, la conducerea tuturor domeniilor vieții economico-sociale, a întregii societăți.

Prin dialogul permanent și legătura strînsă menținută cu întregul popor, prin prezența sa nemijlocită în unități industriale, la sate, în instituții științifice și culturale sau de învățămînt secretarul general al partidului a determinat în rîndurile oamenilor muncii un spirit nou, de înaltă responsabilitate, de profund devotament în înfăptuirea sarcinilor și obiectivelor stabilite de partid pentru progresul multilateral al societății românești. Cuvîntul tovarășului Nicolae Ceaușescu, ideile și indicațiile pe care le dă, transpuse în practică, își găsesc materializare concretă în marile succese și realizări dobîndite în ultimele trei cincinale, în dezvoltarea avuției socialiste, creșterea și modernizarea forțelor de producție, sporirea venitului național și ridicarea continuă, pe această bază, a nivelului de trai, material și spiritual, al tuturor celor ce muncesc.

Acționînd cu neobosită energie pentru dezvoltarea socialistă a României, tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a impus totodată ca personalitate proeminentă a vieții internaționale contemporane, în calitate de exponent și promotor autorizat al idealurilor și aspirațiilor de pace și progres ale națiunii noastre, ca strălucit militant pentru cauza generală a socialismului, a colaborării și prieteniei între popoare. Întreaga politică externă a țării noastre este organic legată de numele, eforturile și contribuția tovarășului Nicolae Ceaușescu — unanim apreciată de popoarele lumii — la promovarea în viață internațională, în raporturile dintre state, a principiilor noi de relații — de deplină egalitate, respect al independenței și suveranității naționale, neamestec în treburile interne și avantaj reciproc, de nerecurgere la forță și la amenințarea cu forța. Sînt cunoscute și înalt apreciate pe plan mondial preocupările președintelui României pentru diminuarea agravării situației internaționale, pentru reluarea și continuarea cursului spre destindere și colaborare, pentru soluționarea numai pe cale pașnică a conflictelor și stărilor de tensiune dintre state. România a dobîndit prin acțiunea fermă a președintelui său în spiritul păcii și înțelegerii între națiuni, un mare prestigiu internațional, poporul român bucurîndu-se de stima și prețuirea sinceră a tuturor națiunilor lumii.

Omagiul pe care l-a adus țara și poporul întreg celui mai de seamă fiu al ei, prin vibrante mesaje, reprezintă expresia recunoștinței ce o datorăm comunistului și omului care, întruchipînd cu strălucire excepționalele virtuți ale poporului român, și-a dedicat întreaga viață și activitate slujirii intereselor fundamentale ale națiunii noastre, cauzei generale a socialismului, păcii și progresului umanității, a edificării unei lumi mai bune și mai drepte.

„Prezența Dumneavoastră pe marile platforme ale chimiei, în întreprinderi și unități de cercetare — se menționa în telegrama Ministerului Industriei Chimice — permanentul dialog cu masele de oameni ai muncii, îndemnurile însuflețitoare și indicațiile prețioase pe care ni le dați, constituie pentru noi un sprijin de neprețuită valoare, un mobilizator program de acțiune. Iată de ce, astăzi, la aniversarea Dumneavoastră, sărbătoare scumpă poporului nostru, chimiștii țării se alătură întregii națiuni și vă adresează cu sentimente încărcate de dragoste, stimă și profund devotament, cele mai călduroase urări de viață lungă, sănătate și putere de muncă, de noi și remarcabile succese în atotcuprinzătoarea Dumneavoastră activitate, pătrunsă de nemărginit patriotism și pilduitoare consecvență revoluționară, spre binele și fericirea patriei. Dorim, totodată, să vă asigurăm din nou, mult stimate tovarășe secretar general al partidului, președinte al Republicii, că oamenii muncii din industria chimică vor face totul pentru a-și îndeplini sarcinile de plan, pentru a ridica permanent calitatea produselor și gradul lor de competitivitate la export, pentru a transpune în viață hotărîrile Congresului al XII-lea al partidului, precum și învățămintele de mare însemnătate ce se desprind din cuvîntările de inestimabilă valoare teoretică și practică pe care le-ați rostit la recentele plenare ale Comitetului Central al partidului și a Consiliului Național al oamenilor muncii".



Festivitatea aniversării zilei de naștere a tovarășei Elena Ceaușescu

Într-o caldă atmosferă de aleasă stimă și respect, de profundă prețuire pentru meritele de militant politic și om de știință de renume mondial, la 7 ianuarie, a avut loc festivitatea aniversării zilei de naștere a tovarășei Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, prim viceprim-ministru al Guvernului Republicii Socialiste România.

Cu acest prilej, tovarășei Elena Ceaușescu i-a fost transmisă scrisoarea Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., în care se subliniază: „Dorim să vă exprimăm și cu acest prilej aprecierea deosebită pe care o dăm bogatei și neobositei activități de om politic și militant revoluționar pe care o desfășurați, cu înaltă competență și răspundere comunistă, în Comitetul Politic Executiv, precum și ca prim viceprim-ministru al guvernului, pentru înfăptuirea politicii interne și externe a partidului și statului nostru. Dăm, de asemenea, cu toții o înaltă apreciere contribuției de mare valoare pe care o aduceți ca om de știință și cultură în fruntea Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, precum și prin activitatea proprie, la progresul și afirmarea tot mai puternică a științei românești, la desfășurarea cu succes a revoluției tehnico-științifice din țara noastră".

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășul Ilie Verdeț, ceilalți tovarăși din conducerea de partid și de stat prezenți la festivitate, au felicitat-o cu deosebită căldură pe tovarășa Elena Ceaușescu, în numele Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, al Consiliului de Stat și Guvernului Republicii Socialiste România, i-au adresat cele mai alese urări de sănătate, viață îndelungată, multă putere de muncă. S-a dat astfel expresie caldelor sentimente pe care întreaga noastră națiune le nutrește față de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, pentru bogata sa activitate în mișcarea muncitorească, revoluționară, pentru rolul deosebit pe care îl îndeplinește ca membru al conducerii partidului și ca prim viceprim-ministru al guvernului în înfăptuirea politicii interne și externe

a partidului și statului, pentru contribuția remarcabilă la dezvoltarea și afirmarea științei, la înfăptuirea cu succes a hotărîrilor celui de al XII-lea Congres al partidului, spre binele și prosperitatea întregului popor, pentru măreția operei de construcție a socialismului în România.

Cu prilejul aniversării zilei de naștere, pe adresa tovarășei Elena Ceaușescu au sosit din toate colțurile țării calde mesaje de felicitare, care dau expresie înaltei aprecieri față de activitatea revoluționară desfășurată de tovarășa Elena Ceaușescu, de slujire cu devotament și pasiune a înaltelor idealuri de libertate socială și națională. Este reliefată mîndria că tovarășa Elena Ceaușescu ca membru al conducerii partidului și statului, se află alături de cel mai iubit fiu al poporului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, în primele rînduri ale efortului creator pentru înfăptuirea Programului partidului de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism, pentru afirmarea tot mai puternică în lumea contemporană a idealurilor nobile de pace, colaborare și înțelegere între popoare.

A primit o înaltă apreciere prestigioasa activitate a tovarășei Elena Ceaușescu pe calea deschiderii de noi orizonturi științei și învățămîntului românesc, sporirii rolului major al cercetării din țara noastră, pusă în slujba cerințelor reale ale dezvoltării economiei naționale. Participînd creator la dezvoltarea și afirmarea științei românești contemporane, ca om de știință de prestigiu internațional, tovarășa Elena Ceaușescu, președinta Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie a avut o contribuție deosebită la fundamentarea și elaborarea programelor naționale de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, precum și în domeniul energiei, programe ce au devenit documente ale celui de-al XII-lea Congres al P.C.R. și direcționează aceste domenii cu implicații determinante pentru anii și deceniile viitoare. Tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu ca om de știință a imprimat un spirit dinamic, realist și eficient cercetării științifice din industria chimică românească, în cadrul căreia s-a ilustrat și se ilustrează și prin lucrări științifice de mare valoare în domenii de actualitate — chimia macromoleculară, chimia noilor materiale — care revoluționează știința și industria chimică.

„În această zi sărbătorească — se spune în telegrama Ministerului Industriei Chimice — chimiștii români vă roagă să primiți expresia celor mai fierbinți mulțumiri pentru sprijinul neprecupețit pe care-l acordați cercetării și industriei chimice, pentru măreața pildă de devotament, hărnicie și responsabilitate comunistă cu care îndepliniți înaltele funcții de prim viceprim-ministru al guvernului și președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, precum și președinte al Consiliului științific al Institutului Central de Chimie".

Cercetarea științifică și tehnologică proprie — suportul trainic al dezvoltării chimiei românești*

GHEORGHE CARANFIL,
ministrul industriei chimice

În cincinalul care a trecut, chimia românească a cunoscut o dezvoltare complexă, dinamică, marcată prin schimbări în structura producției ramurii, în condițiile unui ritm mediu anual înalt de dezvoltare — de 9,6% — și ale amplei diversificări a fabricației.

Comparativ cu 1975, în anul 1980 în industria noastră chimică s-a obținut o producție-marfă cu 64% mai mare, principalul factor al acestui spor de producție constituindu-l creșterea productivității muncii, într-un ritm mediu anual de 6,8%. În anii cincinalului producția a sporit de 1,6 ori, asigurîndu-se o acoperire mai bună a necesarului de materii prime și materiale pentru diferite ramuri și pentru export.

Schimbările calitative survenite în chimia românească în cincinalul 1976—1980 au avut la bază orientările date de tovarășul Nicolae Ceaușescu privind dezvoltarea cu precădere a chimiei de sinteză fină și de mic tonaj, lărgirea bazei de materii prime pentru industria de sinteză organică, sporirea producției de fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic și materiale plastice, precum și creșterea producției de articole chimice de uz casnic. Astfel, comparativ cu 1975, în anul 1980 la producția fizică s-au înregistrat următoarele sporuri de producție: la materiale plastice și rășini sintetice de 1,7 ori, la cauciuc sintetic de 1,5 ori, la anvelope auto, tractor, avion de 1,3 ori, la detergenți de 1,3 ori, la medicamente de 1,2 ori, la fire și fibre sintetice de 1,5 ori, la îngrășăminte chimice de 1,4 ori. În acest fel, în anul 1980 la numeroase produse chimice, cum ar fi cauciuc sintetic, fire și fibre chimice, lacuri și vopsele, producția pe locuitor se situează la niveluri comparabile cu cele atinse în țări dezvoltate industrial.

Păsind în cincinalul calității și eficienței economice, 1981 se înscrie ca an de bază în îndeplinirea unor sarcini deosebit de importante puse în fața colectivelor de muncă din industria chimică. În principal, aceste sarcini se referă la accentuarea ritmurilor de creștere a fabricației produselor și grupelor de produse de înaltă tehnicitate și eficiență economică, care se realizează cu consumuri energetice reduse și asigură valorificarea complexă, superioară a materiilor prime. Totodată, în acest an se va acorda prioritate dezvoltării industriei de medicamente, în special în sectorul de fabricație a substanțelor active, antibioticelor, vitaminelor, chimioterapicelor și a altor substanțe pentru ocrotirea sănătății, industriei de sinteză organică pentru asigurarea de noi produse care să permită reducerea substanțială a importului de produse chimice. În cadrul producției de mic tonaj se prevăd a fi puse în fabricație mai mult de 20 de tipuri de noi catalizatori, reactivi și materiale de uz fotografic și produse de înaltă puritate destinate industriei electronice. Se prevede, de asemenea, punerea în funcțiune a noi unități de fabricare a firelor și fibrelor poliesterice, care vor asigura sporirea și diversificarea producției de fire și fibre chimice. O atenție deosebită este acordată și sporirii gamei de sortimente de pesticide pentru agricultură, ca și asimilarea de noi varietăți de cauciucuri sintetice și latexuri.

Se cunoaște rolul hotărîtor pe care îl ocupă cercetarea științifică în dezvoltarea și afirmarea fiecărei ramuri economice. Marile înfăptuiri ale chimiei românești sînt indestructibil legate de aportul efectiv și eficient al cercetării științifice și tehnologice proprii. De la înființarea Institutului central de chimie, care în prezent grupează toate institutele departamentale de cercetare și proiectare, centrele și laboratoarele de cercetare de pe lîngă centrale și combinate, precum și activitatea de cercetare din institutele și catedrele din învățămîntul superior, întreaga activitate în acest domeniu a fost concentrată asupra problemelor majore ale dezvoltării industriei chimice.

Organizarea activității de cercetare în chimie a avut la bază concepția științifică modernă larg promovată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, și s-a desfășurat sub îndrumarea sa nemijlocită. Înalta sa competență și autoritate științifică au imprimat cercetării în chimie un nivel superior, cu un profund caracter novator, modern, ceea ce a asigurat elaborarea unor procese tehnologice de înaltă tehnicitate, competitive pe plan mondial. Sub conducerea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-au realizat coordonarea întregii activități de cercetare științifică și proiectare tehnologică și a învățămîntului, integrarea cercetării chimice în activitatea industrială. Aceasta a făcut posibil ca astăzi cea mai mare parte din producția industriei chimice să fie obținută în instalații realizate pe baza cercetărilor și proiectelor proprii, îndeosebi în domeniul cauciucurilor sintetice, materialelor plastice, îngrășămintelor, pesticidelor, medicamentelor, detergenților, coloranților — domenii hotărîtoare pentru asigurarea progresului material și tehnic în producția industrială și agricolă. Ca rezultat al activității de cercetare și proiectare, peste 95% din obiectivele de investiții realizate în perioada 1976—1980 au avut la bază tehnologii de concepție proprie, aport care, în anul 1981, va fi de circa 97%. Sînt date și fapte care definesc înalta autoritate și prestigiul școlii românești de chimie.

Iată de ce chimiștii noștri poartă o deosebită stimă față de activitatea laborioasă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, care, prin personalitatea sa marcantă, înalta competență, capacitatea științifică și organizatorică, atenția și sprijinul deosebit acordat celor ce muncesc în această ramură,

* Material reprodus după „Scînteia" Anul L, Nr. 11936 din 7 ian. 1981.

a determinat și determină înscrierea chimiei pe cotele tot mai înalte ale progresului tehnic și eficienței, în condițiile unei exigențe profesionale mereu mai sporite, așa cum impun nevoile economiei.

În ultimul deceniu și jumătate industria chimică a beneficiat de importante fonduri de investiții, oferindu-se posibilitatea punerii în funcțiune an de an a noi și importante capacități de producție. Pentru asigurarea folosirii cu înalt randament și eficiență superioară a zestrei tehnice a industriei chimice s-au luat măsuri eficiente și în primul an al acestui cincinal. Astfel, în scopul utilizării integrale a capacităților de producție, pentru 1981 ne-am propus o serie de măsuri care urmăresc asigurarea funcționării continue și la parametrii proiectați a instalațiilor, prin respectarea cu strictețe a disciplinei tehnologice și realizarea la timp și în condiții de calitate a lucrărilor de revizii și reparații. S-a întocmit un program conform căruia necesarul de piese de schimb urmează să fie realizat în cea mai mare parte, în unitățile proprii ale Ministerului Industriei Chimice. Pornind de la faptul că la stabilirea sarcinilor de plan pe anul 1981 s-a avut în vedere și producția ce urmează a fi obținută pe noile capacități ce vor intra în funcțiune, a fost elaborat un program de priorități ale lucrărilor de investiții, care cuprinde măsuri concrete, cu răspunderi precise în sarcina beneficiarilor, a constructorilor și furnizorilor de utilaje pentru respectarea și chiar devansarea termenelor de punere în funcțiune. În mod deosebit atenția este concentrată asupra instalațiilor de piroliză de la Teleajen, instalațiilor de polimeri de la Timișoara, Brazi, Teleajen, cracărilor catalitice de pe platformele Borzești și Midia, instalațiilor de fire-fibre de la Cîmpulung și „Viscofil" București. De asemenea, s-au constituit colective de specialiști din cercetare, proiectare și producție care acordă în permanență asistență tehnică, pentru scurtarea termenelor de atingere a parametrilor proiectați la noile capacități intrate în funcțiune.

În ultimii ani, reducerea consumurilor de materii prime, materiale și energie a constituit o preocupare tot mai importantă a colectivelor de oameni ai muncii din activitatea de producție și cercetare. Ca urmare, consumurile specifice la principalele produse chimice au scăzut constant, atingîndu-se la unele din acestea nivelurile realizate pe plan mondial.

Pentru anul 1981, consumurile normate de materii prime, materiale, combustibil și energie au fost stabilite sub nivelul celor mai bune realizări din cincinalul trecut. În conformitate cu sarcinile trasate la Plenara C.C. al P.C.R. din decembrie 1980, s-a stabilit un program complex de acțiuni privitoare la modificarea tehnologiilor la toate instalațiile cu consumuri mari în scopul modernizării acestora, eliminării opririlor accidentale și asigurării funcționării continue a instalațiilor, pentru utilizarea integrală a materialelor refolosibile și a resurselor energetice secundare. Factorul hotărîtor în această privință îl reprezintă afirmarea spiritului gospodăresc, creator al colectivelor din unitățile industriei chimice, generalizarea soluțiilor tehnice și organizatorice valoroase, promovarea progresului tehnic, întărirea autoconducerii muncitorești și a autogestiunii economico-financiare prin acționarea cu pricepere a pîrghiilor noului mecanism economico-financiar. Pe planul organizării producției, acordul global va fi extins și legat nemijlocit de modul în care sînt gospodărite resursele materiale și de eficiența economică obținută. În acțiunea de reducere a consumurilor materiale se înscrie și tipizarea produselor, tehnologiilor și instalațiilor, concomitent cu restrîngerea gamei de sortimente și tipodimensiuni. Astfel, practic, toate noile investiții care urmează a fi începute în anul 1981 au la bază proiecte tipizate, care promovează tehnologii cu consumuri de materii prime cît mai reduse.

Este cunoscut faptul că industria chimică se află printre principalii consumatori de combustibil și energie. În acest context acțiunea de reducere a consumurilor de energie electrică și combustibil se desfășoară permanent, vizînd modernizarea unor tehnologii și înlocuirea unor utilaje și procese energointensive, recuperarea resurselor energetice secundare, modernizarea sau înlocuirea cazanelor de abur și arzătoarelor cu randamente scăzute, recuperarea gazelor reziduale. Prin aplicarea măsurilor accentuate mai sus se vor recupera în acest an circa 340 mii tone combustibil convențional. Tot începînd cu acest an se vor introduce într-o serie de unități sursele neconvenționale de energie — pompe de căldură, recuperatoare diverse, energii din ape reziduale.

Sarcini deosebite revin chimiei și în domeniul valorificării materialelor refolosibile. Dacă anul trecut, prin valorificarea materialelor refolosibile s-a realizat o producție de aproape 1 miliard de lei, în acest an din aceste resurse materiale se prevede obținerea unei producții de 1,5 miliarde lei, creșteri mai importante fiind la articolele din cauciuc uzat, prelucrate din materiale plastice, uleiuri minerale uzate, acizi reziduali și solvenți Pentru creșterea gradului de recuperare a materialelor refolosibile s-au prevăzut începerea unor lucrări de investiții în special în sectoarele de reșapare a anvelopelor, prelucrarea materialelor plastice și regenerarea uleiurilor minerale pe baza tehnologiilor cercetate în cadrul Institutului central de chimie. Totodată, planurile de cercetare sînt axate spre soluționarea a noi probleme tehnologice care să permită amplificarea gradului de recuperare și valorificare a produselor secundare.

Chimiștii sînt pregătiți pentru a acționa cu fermitate și spirit gospodăresc, fără a precupeți nici un efort pentru a-și onora cu cinste mobilizatoarele obiective stabilite prin Planul național unic de dezvoltare economică și socială pe anul 1981, sarcini subliniate de tovarășul Nicolae Ceaușescu la Plenara C.C. al P.C.R. din decembrie 1980, pentru dezvoltarea și modernizarea în continuare a industriei chimice românești, așa cum prevăd hotărîrile Congresului al XII-lea al partidului.

FRANCISC A. GOTHARD
ALEXANDRU BÂRHALA
DUMITRU I. MARCHIDAN

Utilizarea datelor fizico-chimice la fundamentarea proceselor de separare prin distilare, rectificare și extracție *

C.Z.66.048.37

Pornind de la necesitatea limitării la valorile justificate științific ale consumurilor de energie și a investițiilor în domeniul proceselor de separare, cel mai mare consumator de energie din industria chimică, în lucrarea de față se analizează condițiile în care acțiunea de fundamentare a acestor procese prin utilizarea intensivă a determinărilor fizico-chimice, a unei bănci de date cuprinse într-un sistem informațional împreună cu algoritmul de corelare și prelucrare critică și cu calculul parametrilor principali ai proceselor din aceste date, poate contribui la creșterea eficienței economice în acest domeniu

Starting from the need to limit energy and investment costs to the scientifically justified values in the field of separation processes, the largest energy consumers in the chemical industry, this paper discusses the possibilities of using efficiently, in this order data banks of physico-chemical properties, in an informational system, involving correlation algorithm and critical selecting procedures, in the development of separation processes.

Исходя из требования органичения энергитических расходов и капиталовложений в области процессов разделения, являющиеся крупнейшими потребителями энергии в химической промышленности, до научно-обоснованных значений, в настоящей работе анализируются условия при которых мероприятия по обоснованию этих процессов, интенсивно используя физико-химические измерения, банка данных содержащихся в интернациональной системе, вместе с алгоритмом корреляции и критической обработки и с расчётом важнейших параметров процессов заключающ в этих данных, может содействовать повышению экономической эффективности в этой области.

1. Opțiuni care determină utilizarea datelor fizico-chimice

Utilitatea cunoașterii cît mai exacte a parametrilor de bază necesari proceselor de separare din industria chimică a fost întotdeauna evidentă. În contextul problemelor energetice și de materii prime actuale, acest deziderat devine un imperativ deoarece procesele de separare au o pondere mare în investițiile industriei chimice și sînt cele mai mari consumatoare de energie în cadrul tehnologiilor respective.

Performanțele proceselor de separare condiționează rentabilitatea în ansamblu a multor tehnologii și calitatea produselor finite. Există numeroase procedee aplicate în prezent, susceptibile de perfecționări tocmai în operațiile de separare și a căror competitivitate depinde în primul rînd de calitatea fundamentării științifice a acestor operații, și aceasta, la rîndul ei, de fiabilitatea și utilizarea datelor fizico-chimice de bază. Atunci cînd se pune concret problema organizării unui depozit central de date fizico-chimice, este utilă trecerea în revistă a opțiunilor de utilizare a unor astfel de date în practica actuală. În lipsa datelor suficiente și a imposibilității de a le obține, în timpul considerat util pentru crearea unei tehnologii eficiente, chiar și cercetătorul, înarmat cu bazele abordării științifice aprofundate, este obligat să omită cel puțin unele dintre aceste „condiții de calitate". Este firească atunci tendința unor proiectanți de a lua în considerație unii coeficienți de siguranță asupra datelor furnizate de cercetător, mai mari decît este necesar,

* Lucrare prezentată în cadrul simpozionului organizat de Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică „Materiile prime și energia în centrul preocupărilor proiectanților din industria chimică", București, 5—6 iunie 1980.

Dr. ing. FRANCISC A. GOTHARD, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești,
Chim. ALEXANDRU BÂRHALA și dr. doc. chim. DUMITRU I. MARCHIDAN, ICECHIM, Centrul de chimie fizică — București.

apelînd mai mult la „experiență" decît la datele respective (opțiunea empirică). Se pot cita însă suficiente exemple în care supradimensionările duc la carențe considerabile, iar în privința obiectivului de reducere a consumurilor de energie, asemenea supradimensionări sînt de-a dreptul prohibitive. Este, însă, tot atît de firească atunci și tendința unor cercetători de a renunța deliberat la fundamentarea științifică completă, constatînd că, oricum, datorită extinderii acestei orientări a proiectanților, rezultatele abordării aprofundate nu ajung să fie valorificate; aceștia renunță astfel și la actualizarea bazelor științifice proprii care și ele solicită un efort suplimentar considerabil peste cel necesar în opțiunea empirică.

Există în sfîrșit tendința de abordare în care se recunoaște necesitatea fundamentării științifice complete și se și fac eforturi pentru depășirea consecințelor evidente ale opțiunilor empirice, dar, în lipsa unei concepții unitare, desprinderea unora dintre laturile procesului de fundamentare — din interconexiunea care le definește rolul, — poate duce la tendința transformării laturii respective, fie a depozitului de date, fie a experimentului, fie a tehnicii de corelare și de calcul, într-un scop în sine. Astfel de optici pot duce la reducerea eficienței acțiunii de fundamentare în ansamblu, rezultanta fiind amendată, practic, de același empirism. Toate aceste moduri de abordare acționează prin „comandă inversă" asupra condițiilor de desfășurare a cercetării și explică slaba implicare a depozitelor de date existente în această activitate, mai ales prin consecințele empirismului; acestea pot duce la instalarea unui lanț de cauze și efecte evidente, la nivele mai superioare de decizie, în cerc închis, care s-ar putea denumii „subabordare", iar luarea deciziei corecte în raport cu răspunderile implicate devine extrem de dificilă.

Utilizarea intensivă a depozitelor de date fizico-chimice întîmpină dificultăți și din motivul că fără emblema obiectivității pe care numai o prelucrare critică o poate conferi elementelor de decizie derivate din ele, nu se poate preciza rolul lor în sistemul de sarcini și răspunderi în elaborarea tehnologiilor noi.

În acest articol, autorii caută să sintetizeze bazele unei orientări care reflectă o concepție unitară, bazată pe interdependența dintre toate laturile activității de fundamentare și care întrunește opțiunile unui număr din ce în ce mai mare de specialiști, legați mai puțin prin relații organizatorice și mai mult prin aportul lor la elaborarea proceselor de separare prin distilare, rectificare și extracție lichid-lichid, din diferite institute, centre de cercetări și unități de învățămînt superior. Sistematizarea acestor elemente este de o stringentă actualitate pentru orientarea activității în viitor în spiritul imperativelor economiei de energie, și în legătură cu acțiuni întreprinse la nivelul Institutului central de chimie, de creare și utilizare a unei bănci de date fizico-chimice centralizate motivate și de exigența sporită în ce privește eficiența în toate domeniile de activitate.

2. Motivarea eforturilor de cercetare, pentru creșterea eficienței acestei activități

Activitatea care poate duce la stabilirea datelor de bază necesare realizării unor tehnologii competitive trebuie să fie eficientă, fiind o activitate de mare răspundere ce implică investirea unor însemnate mijloace materiale și a căror recuperare depinde de competitivitatea procesului elaborat, deci și de timpul necesar cercetărilor, de rentabilizarea tehnologiei elaborate și de riscurile pe care le implică aplicarea rezultatelor. Într-o primă aproximație, suficientă pentru scopurile acestei lucrări*), considerînd că eficiența activității de fundamentare este proporțională cu rentabilitatea tehnologiei elaborate (R) și invers proporțională cu fondul de cercetare investit (I), durata cercetării (θ) și riscurile de realizare (r), se obține relația:

$$E = k \cdot R/I \cdot \theta \cdot r$$

în care valoarea constantei k pentru domeniul și condițiile concrete în care se desfășoară activitatea de cercetare respectivă, poate fi estimată folosind date concrete. Dintr-o serie de cazuri concrete, unde avem date suficiente, a rezultat $k = 2{,}5.10^5$ lei . ani. Cunoscînd durata cercetărilor în domeniul la care ne referim, și fondurile investite, de asemenea riscurile de proiectare (în primă aproximație valoarea completărilor și modificărilor după punerea în funcțiune plus valoarea diferenței dintre capacitatea nominală și cea realizată), relația permite estimarea domeniului în coordonatele $I - \theta$ sau $r - E$, în care ne aflăm. Deși relația este simplificată la maximum, folosirea ei ne poate convinge că sîntem departe de „efortul de cercetare optim — riscuri de proiectare" și că ar fi justificată dublarea sau triplarea efortului material de cercetare; mai exact, nici o intensificare a efortului de fundamentare în limitele posibile în condițiile reale existente nu poate fi considerat ca exagerat în raport cu eficiența acestuia, dacă efortul este susținut de o concepție unitară, bazată pe valorificarea critică a tuturor rezultatelor accesibile ale cercetărilor științifice anterioare, în cadrul unui sistem informațional cuplat cu depozitul de date centralizat.

3. Modalitățile utilizării intensive a depozitelor de date fizico-chimice în cadrul unei concepții unitare bazate pe conexiunea dintre date, mijloace experimentale și algoritm de prelucrare

Experiența proprie și a multor cercetători care lucrează în domeniul fundamentării și proiectării proceselor de separare sau colaborează prin furnizare de date fizico-chimice arată că o creștere a eficienței activității de fundamentare poate fi asigurată prin intensificarea și generalizarea mai multor acțiuni de pe principii metodologice unitare, și

* Am urmat recomandarea lui W. Ockam: „O teorie nu trebuie complicată mai mult decît este strict necesar" (v. J. H. Hildebrand. Operations on swollen theories with Ockam's razor. Proceedings of Struct. Solub. Relat. Polym. Symp. 1976, p. 1—10).

anume:

— Documentarea exhaustivă asupra tuturor elementelor informaționale din domeniu (date fizico-chimice, metode experimentale, bazele teoretice și de calcul pînă la obiectiv: parametrii de proiectare).

— Prelucrarea unitară a tuturor datelor fizico-chimice utilizate din depozitul existent, printr-un algoritm în care au fost asimilate toate progresele teoretice evidențiate în cadrul documentării și cele realizate prin efort propriu.

— Analiza critică, respectiv selecționarea atît a datelor experimentale, a tehnicilor experimentale și a metodelor de calcul (a tuturor elementelor informaționale) prin toate soluțiile metodologice (căi prin care se pot obține informațiile preconizate pornind de la diferite combinații ale datelor de intrare), folosind drept criteriu raportul dintre intervalul de încredere admisibil la un nivel de abordare dat (orientativ, date pentru notă de fundamentare tehnico-economică (NFTE), documentație de fundamentare a notei de comandă (DFNC), proiect de execuție (PE)) și contribuția elementului informațional considerat la acest interval de încredere, calculat din propagarea de erori (valoarea informațională).

— Completarea datelor și perfecționarea continuă a tuturor elementelor informaționale în paralel cu activitatea de cercetare aplicativă, în conformitate cu rezultatele comparării valorilor informaționale în diferitele etape ale folosirii datelor fizico-chimice pînă la stabilirea parametrilor de proiectare (obiective de etapă intermediare, respectiv obiectivul final). Confruntarea rezultatelor obținute prin aplicarea metodologiei propuse cu rezultatele și opiniile cercetătorilor din școlile cu îndelungată tradiție din acest domeniu.

Cele arătate scot în evidență (în primul rînd) echivalența informațională a tuturor elementelor metodologice folosite (date fizico-chimice, metode experimentale, modele folosite în algoritm, tehnică de calcul, etc.) între care există numai diferențe de pondere în diferitele soluții metodologice și nivele de abordare, ponderi care se pot estima, de asemenea, ținînd seama de influența acestora asupra valorilor informaționale. Datele fizico-chimice, părțile algoritmului de prelucrare, evaluare critică și de calcul, formează un tot unitar, ale cărei părți sînt interdependente prin soluțiile metodologice cuplate în nodurile sistemului (obiectivele de etapă sau rezultate intermediare).

4. Sistemul informațional pentru fundamentarea proceselor de separare prin distilare, rectificare și extracție

În figura 1 s-a reprezentat schema unui astfel de sistem informațional, cuprinzînd soluții metodologice care au fost analizate în lucrări anterioare și care în ansamblu a constituit obiectul mai multor expuneri (v. lucrările 28, 32, 34 citate în anexa tabelului). Pentru simplificare, schema este limitată la datele de intrare care se apelează în tratarea termodinamicii acestor procese. Datele de intrare

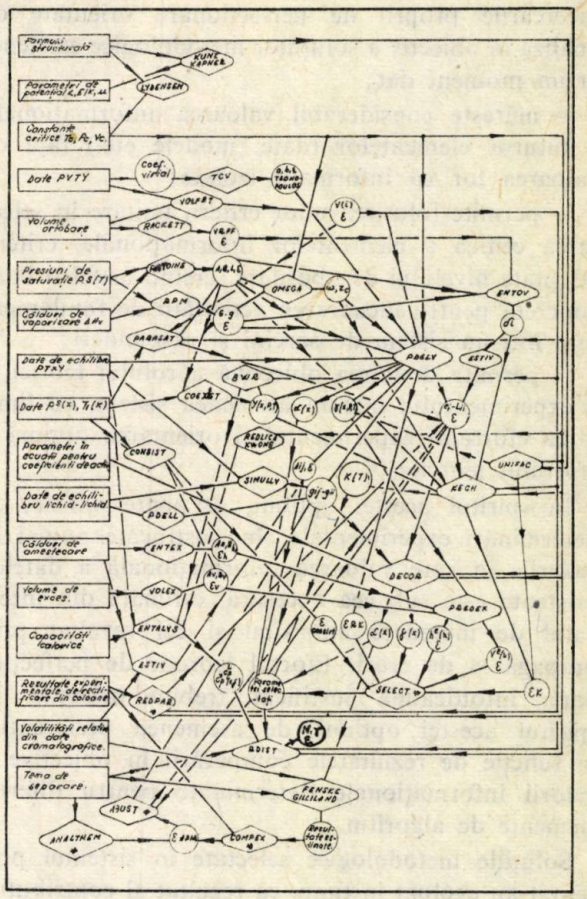


Fig. 1. Schema unui sistem informațional pentru fundamentarea proceselor de separare prin distilare, rectificare și extracție.

sînt înscrise în dreptunghiuri, prescurtările principalelor programe în romburi, iar rezultatele intermediare și cele finale în cercuri. Soluțiile metodologice sînt figurate prin linii care unesc datele de intrare apelate, programele de calcul și rezultatele ce se obțin cu ajutorul acestora. Programele concepute pentru selectarea automată a soluțiilor metodologice în funcție de nivelele de abordare și valorile informaționale, dar care nu pot fi folosite în etapa actuală de exploatare discretă a variatelor soluții existente, sînt notate cu asterisc.

Sistematizarea soluțiilor metodologice și implementarea lor într-un sistem informațional împreună cu depozitele de date fizico-chimice necesare, prezintă față de alte opțiuni de folosire a datelor fizico-chimice în lucrări de cercetare și proiectare cu finalitate aplicativă următoarele avantaje:

— conferă un caracter de obiectivitate matematică tuturor acțiunilor și rezultatelor și deci și deciziilor care se pot lua prin folosirea datelor disponibile;

— oferă certitudinea epuizării tuturor posibilităților și datelor disponibile în acțiunea de determinare a mărimilor din obiectiv;

— permite asimilarea critică a tuturor progreselor obținute prin documentarea exhaustivă sau prin

încercările proprii de perfecționare orientate de analiza în obiectiv a soluțiilor metodologice existente la un moment dat;

— mărește considerabil valoarea informațională a tuturor elementelor (date, modele etc.) față de valoarea lor ca informații izolate;

— permite folosirea unor criterii unitare în selectarea critică a elementelor informaționale, criterii adaptate nivelului de abordare, creînd astfel o bază concretă pentru încadrarea activității de fundamentare într-un sistem de sarcini și răspunderi;

— permite definirea obiectivă a rolului teoriei și a experimentului într-un asemenea sistem, cu limitarea efortului experimental și orientarea optimă a efortului teoretic.

În spiritul acestei opțiuni, se poate afirma, că determinări experimentale sînt justificate numai în cazurile în care valoarea informațională a datelor existente este sub cea necesară, estimată din intervalul de încredere admisibil și cel rezultat prin propagarea de erori. Efortul teoretic de perfecționare, întotdeauna justificat, trebuie orientat, în spiritul acestei opțiuni, de asemenea preferențial în funcție de rezultatele comparării în obiective a valorii informaționale determinate pentru diferite elemente de algoritm.

Soluțiile metodologice selectate în sistemul prezentat au evoluat în timp, ca rezultat al contribuției din proprie inițiativă a unui mare număr de specialiști, contribuții consemnate în lucrările citate în anexa tabelului 1. Realizate treptat, în paralel cu cercetarea aplicativă, pentru a răspunde necesităților acesteia la un nivel calitativ și de eficiență proprie orientării pentru care pledează și această lucrare, aceste contribuții se referă la:

a. Aparatura perfecționată pentru studiul echilibrelor de faze.

b. Folosirea proprietăților de exces măsurabile direct, în calculul și corelarea datelor de echilibru.

c. Soluții metodologice care folosesc date cromatografice.

d. Relații între parametrii cu semnificație fizică și un model dinamic al echilibrului interacțiunilor intermoleculare.

e. Metode eficiente de calcul și corelare a datelor de echilibru lichid-vapori și lichid-lichid, inclusiv corelarea simultană a acestor date.

f. Criterii noi de selectare, metode de evaluare statistică și de estimare a datelor de echilibru.

Ca un argument în favoarea orientării expuse, merită să fie menționat, că cercetările intreprinse în direcțiile indicate de analiza critică a diferitelor soluții metodologice existente la un moment dat, se încadrează și în direcțiile principale de dezvoltare a domeniului în conformitate cu informațiile din literatură. Astfel, în afară de continua perfecționare a aparaturii pentru determinarea proprietăților fizice ale substanțelor pure și pentru studiul echilibrelor lichid-vapori și lichid-lichid în principalele lucrări apărute numai în anii din urmă se remarcă dezvoltarea cercetărilor în direcția calculului excesului de energie liberă Gibbs din proprietăți de exces măsurabile direct [68, 86, 36], a metodelor de calcul și programelor pentru estimarea proprietăților și constantelor fizico-chimice [2, 5, 6, 13, 14, 15, 23, 41, 44, 45, 61, 47, 38, 55, 57], a metodelor de corelare și selectare a datelor [4, 9, 29, 34, 76], a analizei critice a datelor și a modelelor [24, 10, 11, 12, 30, 42, 62, 73, 74, 81, 87], ducînd la modele perfecționate [21, 53, 63, 79, 80], vizînd reducerea parametrilor și aplicarea tehnicilor de calcul care duc la soluții unimodale [80, 52, 32] și mai ales dezvoltarea modelelor bazate pe contribuții de grup [28, 33, 75]. Merită de asemenea să fie menționat că orientarea cercetărilor în opțiunea expusă este justificată și totodată favorizată de existența unor depozite considerabile de date selectate [1, 8, 16, 22, 26, 43, 56, 65, 69, 71, 66, 83, 49] (v. și Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures etc.).

Pentru orientarea eforturilor în viitor în direcția dezvoltării unei activități eficiente de fundamentare și perfecționare a proceselor de separare prin valorificarea extensivă a datelor fizico-chimice, trebuie luate în considerare numeroasele acțiuni care duc la stabilirea materialelor și datelor de referință recomandate pentru măsurători fizico-chimice [3, 17, 18, 20, 25, 31, 39, 50, 72, 78, 82, 84], mai ales în cadrul sistemului CODATA, IUPAC, și existența unor substanțiale bibliografii pentru surse de date fizico-chimice publicate recent [7, 35, 46, 60, 85]. O sursă de informații încă insuficient exploatată este tratarea proprietăților amestecurilor cu ajutorul ecuațiilor de stare, direcție în care în ultimii ani s-au făcut progrese remarcabile [13, 19, 51, 64, 59, 67].

Rezultatele și orientarea dezvoltată, existența în mai multe centre de calcul a mijloacelor necesare pentru depozitarea unui mare număr de date fizico-chimice, alături de algoritmurile de prelucrare și evaluare critică, oferă perspectiva trecerii, într-un viitor apropiat, la un nivel calitativ superior al activității de cercetare și proiectare în domeniul fundamentării și perfecționării proceselor de separare prin distilare, rectificare și extracție lichid-lichid.

Măsura în care elementele de decizie cu caracter de obiectivitate matematică, ce se pot obține pe calea arătată, se vor valorifica efectiv în aplicații practice, depinde evident, în afară de calitatea depozitelor de date fizico-chimice și de calitatea algoritmurilor de prelucrare, și de opțiunile celor care beneficiază de elementele de decizie și de măsura în care aceste elemente primesc un statut în sistemul de sarcini și răspunderi din activitatea economică.

★

Tabelul 1

SINTEZA LUCRĂRILOR ÎN CARE SE PREZINTĂ ELEMENTE METODOLOGICE PERFECȚIONATE ÎN CADRUL SISTEMULUI INFORMAȚIONAL DE FUNDAMENTARE A PROCESELOR DE SEPARARE PRIN DISTILARE, RECTIFICARE ȘI EXTRACȚIE LICHID-LICHID

Elemente metodologice Titlul prescurtat al lucrării (indicații asupra conținutului legat de elementul metodologic)	Bibliografie
Aparatură pentru studiul echilibrelor de faze	
„Echilibrul lichid-vapori n-hexan-benzen" (aparat cu recirculare din ambele faze, pt. presiune normală)	[10]
„Echilibrul lichid-vapori n-heptan-toluen" (aparat cu recirculare pentru presiuni joase)	[11]
„Echilibre lichid-vapori, lichid-lichid acrilonitril + impurități" (aparate pt. concentrații extreme)	[12]
„Echilibre lichid-vapori în sisteme din olefine și diene" (aparat pt. sisteme cu componenți reactivi)	[16]
Brevet RSR nr. 58175 (aparat pentru obținerea indirectă a datelor de echilibru lichid-vapori)	[14]
Brevet RSR nr. 73774 (aparat pentru studiul echilibrelor lichid-vapori pe principiul static)	[23]
Folosirea unor proprietăți de exces măsurabile direct în calculul și corelarea datelor de echilibru	
„Obținerea datelor de echilibru izobare din călduri de amestecare" (metodă pt. sisteme nepolare)	[20]
„Microcalorimetru și utilizarea lui pentru determinări de călduri de amestecare"	[15]
„Echilibrul lichid-vapori-apă-etilenclorhidrină" (generalizare folosind călduri de amestecare)	[17]
„Călduri de amestecare pt. sisteme de hidrocarburi" (date pentru calculul echilibrelor lichid-vapori)	[3]
„Calculul echilibrelor lichid-vapori din călduri de amestecare" (relație nouă pt. sisteme nepolare)	[19]
„Echilibrul lichid-vapori CCl_4-benzen" (generalizare folosind călduri de amestecare)	[33]
„Volume de exces pentru hidrocarburi aromatice" (aparatura, date experimentale, calculul echilibrelor)	[8]
Soluții metodologice pornind de la date cromatografice	
„Obținerea datelor de echilibru lichid-vapori izobare din date cromatografice" (relații, verificări)	[2]
„Generalizarea volatilităților relative obținute cromatografic" (relații, verificări)	[22]
Relații între parametrii cu semnificație fizică în modelele soluțiilor, model dinamic	
„Analiza relațiilor restrictive între parametrii Wilson după Hala" (neconcordanța cu datele experim.)	[9]
„Relație între parametrii din ecuația Wilson" (din abaterea față de condiția de simetrie a g^e/RT)	[24, 27]
„Relația între parametrii din ecuația Wilson" (energii de interacțiune f. de parametrii de solubilit.)	[18]
„O proprietate a parametrilor în ecuația Wilson" (baza modelului dinamic)	[25, 26, 30]
„Model dinamic al echilibrului interacțiunilor intermoleculare în sisteme de vecini apropiați"	[51]
Metode de corelare și de calcul al datelor de echilibru lichid-vapori și lichid-lichid	
„Corelarea volatilităților relative în sisteme ternare hidrocarburi + solvent" (det. valori optime)	[4]
„Corelarea presiunilor totale cu determinarea simultană a constantelor Antoine pt. componenți"	[5, 26]
„Principalele programe de calcul pentru corelarea datelor de echilibru lichid-lichid-vapori"	[1], [21]
„Corelarea volumelor ortobare" (forme perfecționate ale ecuației Rackett)	[27]
„Corelarea simultană a datelor de echilibru lichid-lichid și lichid-vapori"	[7]
Criterii de selectare, metode de estimare, evaluare statistică	
„Analiza metodei Tao pentru sisteme similare" (neconcordanța concluziilor cu date experimentale)	[13]
„Criterii de selectare a datelor de echilibru lichid-vapori izoterme"	[6]
„Analiza consistenței termodinamice a datelor de echilibru" (bazate pe relații între propr. de exces)	[21, 35]
„Analiza compatibilității diferențelor de energii de interacțiune cu modelul EIC"	[29]
„Sistem informațional pentru fundamentarea proceselor de separare prin rectificare, extracție"	[26]

NOTĂ LA TABELUL 1

1. ANDREESCU G., FLORENTIU Al., DUMITRAȘCU V., PANAITESCU G., SORESCU G., GOTHARD F. A., Comunicare la a 4-a masă rotundă „Echilibre lichid-vapori Ploiești, 1974; 2. BREBAN D., GOTHARD F. A., Rev. Chimie (București) **23**, 12, 749—52 (1972); 3. BREBAN D., GOTHARD F. A., Simpozionul de Inginerie Chimică, Piatra Neamț, 1973, p-91-9; 4. BREBAN D., GOTHARD F. A., Comunicare la a 4-a masă rotundă „Echilibre lichid-vapori", Ploiești, 1974; 5. BREBAN D., BUCUR C., ANDREESCU G., GOTHARD F. A., Comunicarea F4. 24 la al 5-lea Congres internațional CHISA, Praga, 1975. 6. BREBAN D., BUCUR C., GOTHARD F. A., Comunicare la a 4-a Conferință de chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 1976; 7 BUCUR C. GOTHARD F. A., Comunicare la seminarul Internațional de Termodinamică Jadwisin, 1979; 8. CERGHITESCU M., GOTHARD F. A., Comunicare la a 4-a Conferință de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, 1976; 9. CODREA M., GOTHARD F. A., Comunicarea F 2.5 la al 5-lea Congres Internațional CHISA, Praga, 1975; 10. GOTHARD F. A., MINEA I., Rev. Chimie (București), **11**, 12, 702—4 (1960) ; 11. GOTHARD F. A., MINEA I., RUSSU R., Lucrările Institutului PETROCHIM 1962—63, 113—22, 1965; 12. GOTHARD F. A., IACOB C., BRASSAT G., Rev. Chimie (București) **20**, 1, 29—30, **20**, 5, 307—12 (1969); 13. GOTHARD F. A., Rev. Chimie (București) **22**, 5, 295—9 (1971).; 14. GOTHARD F. A., PANAITESCU G., BREBAN D., Brevet RSR 58175—1971; 15. GOTHARD F. A., BREBAN D., Comunicare la a 3-a Conferință Națională de Chimie Analitică. vol. 4, p. 357 (1971); 16. GOTHARD F. A., MESSINGER T., MUSCA G. PANAITESCU G., TOMI P., Chimie & Industrie, Génie Chim. **104**, 11, 1454—60; 17. GOTHARD F. A., MENȚEANU D., BREBAN D., CRISTEA C., J. Chem. Eng. Data Data **18**, 4, 1973, 318—21; 18. GOTHARD F. A., CODREA M., BREBAN D., BUCUR C., Comunicare la sesiunea științifică a Institutului Politehnic București, 1974; 19. GOTHARD F. A., BREBAN D., Comunicare la simpozionul „Thermische Stofftrennung" Drezda 1974, Chem. Technik **26**, 8, 1974, 488—9; 20. GOTHARD F. A., Comunicare la sesiunea științifică a Institutului Politehnic București, 1971, Rev. Chimie (București) **26**, 3, 214—5 (1975); 21. GOTHARD F. A., „Echilibre lichid-vapori. I. Baze teoretice și metode de calcul" Ed. Academiei R. S. România București, 22. GOTHARD F. A., CONSTANTIN E., PÎRVUȚOIU T., Revue Roum. Chimie **20**, 1183—9 (1975); 23. GOTHARD F. A., NEACȘU N., ALEXANDRESCU G., Brevet R.S.R. 73774—1976; 24. GOTHARD F. A., SORESCU G., BUCUR C., Comunicare la a 4-a Conferință de Chimie Fizică Generală și aplicată, București, 1976; 25. GOTHARD F. A., CODREA M., BREBAN D., BUCUR C., SORESCU G., Comunicare la a 4-a Conferință Internațională de Termodinamică IUPAC, Montpellier, 1975, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **15**, 2, 333—7 (1976). 26. GOTHARD F. A., Comunicare la a 6-a masă rotundă „Echilibre lichid-vapori" Ploiești, 1977; 27. GOTHARD F. A., BUCUR C., SORESCU G., BREBAN D., CODREA M., Comunicarea E3.9 la al 6-lea Congres Internațional CHISA, Praga, 1978, 28. GOTHARD F. A., „Zur chemischen Thermodynamik in der Entwicklung von Trennverfahren durch Destillation, Rektifikation und Extraktion" 2 conferințe la al 10-lea Seminar Internațional al Societății Chimiștilor din R. D. Germană, Meura,]1979; 29. GOTHARD F. A., Rev. Chimie (București) **29**, 3, 304 (1980); 30. GOTHARD F. A., Comunicarea Poster nr. 61 la a 6-a Conferință internațională de Termodinamică a IUPAC, Merseburg, 1980. 31. GOTHARD F. A., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **20**, (1981) sub tipar; 32. GOTHARD F. A., expunere la consfătuirea CCCSAEM iulie 1980; 33. MENȚEANU D., CONSTANTIN E., GOTHARD F. A., Jurn. Fiziceski Himii **49**, 4, 998—1002 (1975); 34. SORESCU G., CODREA M., GOTHARD F. A., Comunicarea E2. 10 la al 6-lea Congres Internațional CHISA, Praga, 1978; 35. SUĂRĂȘANU V., GOTHARD F. A., Comunicare la simpozionul de chimie analitică, Ploiești, 1979, Rev. Chimie (București, **32**, 1981 sub tipar).

1. ABDULLAEV V. E., ABDULLAEVA N. W., IMANOV S. J., Tabliți Termodin. Svoistva Gazov i Jidkost. Izdat. Standartov, Moscova, 1978, 1978.
2. ALEMASOV V. E., DREGALIN A. F., Izv. Vysh. Ucheb. Zaved. Aviats. Tehn, **16**, 1978, p. 5—9, C.A. **89**, 170025.
3. AMBROSE D., Nat. Phys. Lab. (U.K.) Div. Chem. Stand. Rep. 1977, p. 67.
4. AMBROSE D., COUNSSEL J.F., HICKS G.P., J. Chem. Thermodyn. **10**, 1978, 8,771, C.A. **89**. 169252.
5. AMBROSE D., Nat. Phys. Iab. (U.K.) Div. Chem. Stand. Rep. 1980, p. 107.
6. ARIKAWA T., HIRAKAWA H., Kagaku Soretsu **10**, 1976, p. 154—69,
7. ARMSTRONG G. T., GOLDENBERG R. N., Nat. Bur. Stand. Special Report 454 1976, C.A., **87**, 42898.
8. BAIDAKOV V. G., ,,Teplofiziceskie Svoistva Jidkostei i Vrzienie Vskipanie'' Akad. Nauk SSSR, Ural Nauch. Tsentr., Sverdlovsk, 1976, C.A. **89**, 12516.
9. BERLIN M. A., KUDINOVA O. M., BOYARKO A. F., POTAPOVA M. S., KUZMINA V. G., Nefteprom. Delo **4**, 1978, p. 41—3, C.A. **89**, 31580.
10. BITTRICH H. J., Sitzungsber. Akad. Wiss. DDR, I N, 1977, p. 17—61.
11. BITTRICH H. J., FRATZSCHER W., Chem. Technik, **31**, 1979, 9, p. 468—72.
12. BLANDER M., Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. (U.S.) 1979, 561—2, 1707—15, C.A. **92**, 29180.
13. BOLOTIN N. K., SELOMENTSEV A., YAKOVA S.T., Teor. Osn. Him. Tekhnol. **12**, 4, 1978, p. 522—8.
14. BOLOTIN N. K., SELOMENTSEV A. M., SIMANSKI Y. I., Inzh. Fiz. Zh., **35**, 3, 1978, p. 520—30, C.A. **89**, 186890.
15. BUXADE M. M., BARRERA A., Afinidad **34**, 1977, p. 531—40, 527—30.
16. CHERNYAVSKI L.I., SAPRYKINA E.A., YAKOVLIEV I.I., Depos. Doc. 1979, VINITI, 2539—78, C.A. **91**, 217801.
17. CEZAIRLYAN A. (Ed.) ,,Proceedings of the 7-th Symposium on Thermophysical Properties'', Gaithersbur, Md., ASME, New York, N. Y. 1977.
18. CHUCHVALEC P., NOVAK J., PICK J., Chem. Prom. **27**, 8, 1977, p. 381—4
19. CLARK G. L., Report 1978 SAND-78-8200, Energy Res. Abstr. 36197—1978,
20. COX J. D., DROWART J., HEPLER L. G., MEDVEDEV V. A., WAGMAN D. D., EVANS W. H., GURVICH L. V., PEDLEY J. B., SUMMER S., ,,CODATA Recommenden Key Values for Thermodynamics 1977, CODATA Bull. 1978, p. 28.
21. DEPLEYRE D. Textes Conf. Cadre Comp. Contrib. Calc. Electron. Dev. Génie Chim. Ind. A. 1978, p. 25—30, C.A. **89**, 170014.
22. DEWEY R. J., RAND M.H., U. K. At. Enrg. Res. Establ. 1978, AERE-R 7898, C.A. **89**, 81095.
23. DILLER D. E., Adv. Cryog. Eng. **21**, 1976, p. 522—31, C.A. **87**, 44988.
24. DREYFUS B. (Ed) ,,Proceedings of the 5-th Bienal CODATA Conference, Boulder Colo., 1977.
25. EDMONDS B., Chem. Eng. (London) 345, 1979, p. 447.
26. FILIPPOV L. P., Fiz. i Fiz. Him. Jidkostei **3**, 1976, p. 22—55.
27. FREEMAN R.D., Proc. Bien. Int. CODATA Conf. 5-th, 1977, p. 585—91.
28. FREDENSLUND Aa., SKJOLD JORGENSEN S., RASMUSSEN P., ,,Modifications of the UNIFAC-Model'', 6-th International Conference on Thermodynamics, Merseburg, 1980.
29. GARVIN D., PERKER V. B., WAGMAN D. D., EWANS W. H., Proc. Bien. Int. CODATA Conf. 5-th, 1977, p. 567-75.
30. GERMAIN A., KALIVENTZEFF B., HEYEN G., LECORSAIS R., Textes Conf. Cadre Congr. Int. Contrib. Calc. Electron. Dev. Génie Chim. Chim. Ind. E, 1978, p. 47—50, C.A. **89**, 170016.
31. GEVANTMAN L.H., WHITE K.J., LINDE D.R. jr., Nat Bur. Stand. Spec. Publ. (U.S.) 1979, 561-2, 1571-9, C.A. **92**, 29451.
32. GOMEZ-NIETO M., THODOS G., Ind. Eng. Chem. Fundam. **17**, 1. 1978, p. 45, A.I.Ch.J., **23**, 6, 1977, p. 904.
33. GMEHNING J., ONKEN U., ARLT W., ,,Vapor Liquid Data Collection'' DECHEMA Chemistry Data Series 1977, DECHEMA, Frankfurt a.M.
34. GUGLION C., DOMENESCH S., ENJALBERT M., Textes Conf. Cadre Congr. Int. Contrib. Calc. Electron. Dev. Génie Chim. Chim. Ind. F. 107—10, 1978.
35. HALES J. L.: ,,Bibliography of Fluid Density: Experimental Determination on Single Subst. Exceeding 40 K''. Nat. Phys, Lab. (U.K.) Nat. Phys. Div. Chem. Stand. 106, 1980. C.A. **92**, 220761.
36. HANKS R. W., TAN R. L., CHRISTENSEN J. O., Thermochim. Acta **23**, 1, 1978.
37. HAUTHAL H. W.: ,,Neuere Anwendungsmöglichkeiten und Ergebnisse mit halbempirischen Modellen. Fortschrittsbericht''. al 10-lea Seminar Internațional de Termodinamică a Societății Chimiștilor din R. D. Germană, Meura, 1979; Chemische Technik **31**, 1, 37 (1979).
38. HSU C.C., LAND R.H., BLANDER M., Argonne Nat. Lab. Report 1978, Energy Res. Abstr. 1979, 4, 6, 14162.
39. HUST J. G., KIRBY R. K., Adv. Cryog. Eng. **24**, 1978, p. 232—9.
40. HYKA J., ROSE L. M., Textes Conf. Cadre Congr. Int. Contrib. Calc. Electr. Dev. Génie Chim. Chim, Ind. F, 1978, p. 116—21.
41. KIKKAWA Y. Kagaku Kogaku **42**, 11, 1978, p. 613—15. C.A. **90**, 44521.
42. KIRSS H., MARINICHEV A. N., EISEN O., Zh. Fiz. Him. **52**, 7, 1978, p. 1817—18.
43. KNAPP H., A. C. S. Symp. Ser. 1977 nr. 60 (Phase Equil. Fluid Prop. Chem. Ind. 1977) p. 459—67.
44. KOZLOV A. D., SYCHEV V. V., Tr. Mosk. Energ. Inst. 336, 1977, p. 3—7,
45. KUTATELADZE S.S.: ,,Isledovanie Teplofiez. Svoistv Jidkikh Rastvorov i Splavov'', Akad. Nauk SSSR, Sib. Otd. Inst. Teplofiz., Novosibirks.
46. LAWRENSON I. J., Report HPL-CHEM-71, NTIS Sci. Tech. Aerosp. Rep. 16, 1977, Abstr. N78-11228, C.A. **88**, 142516.
47. LIN P. L., PELTON A. D., BALE C. W., THOMPSON W. T., CALPHAD, Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem. 4, 1, 1980, p. 47—60.
48. MACKNICK A. B., PRAUSNITZ J. M., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **18**, 4, 1979, p. 348.
49. MACZYNSKI A. & al. ,,Verified Vapor-Liquid Equilibrium Data'' Ed. Acad Polonă de Științe, vol. 1—5, Varșovia, 1976—78.
50. MASHIKO Y. Netsu Sokutei **4**, 1, 1977, p. 26—7.
51. MEDANI M.S., HASAN M.A., Canad. J. Chem. Eng. **56**, 2, 1978, p. 251—6
52. MESSOV U., HAUTHAL W., Chem. Technik (Leipzig) **28**, 10, 1976, p. 602—3.
53. NAGATAMI M., YAMASAKI Y., Fukuoka Daigaku Kogaku, Shuho **16**, 1976, p. 53—61, C.A. **88**, 66385.
54. NALIMOV V. V., Zh. Vses. Him, 0-val, 25, 1980, p. 3—4, C.A. **92**, 135539.
55. NIGAM M., Chem. Eng. World **13**, 1, 1978, p. 63—8.
56. OHE S., ,,Computer Aided Data Book for Vapor Pressures''. Data Book Publ. Tokyo, Japan, 1976.
57. OHE S., Textes Conf, Cadre Congr. Int. Contrib. Calc. ElectronDev. Génie Chim, Chim. Ind. A. 1976, p. 11—14.
58. OISHI T., PRAUSNITZ J. M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des Dev. **17**, 3, 1979, p. 333
59. ÖLLRICH L. R., PLÖCKER U. J.,,PRAUSNITZ J. M., KNAPP H., Chem. Ing. Technik **49**, 12, 1977, p. 955—65.
60. ÖLLRICH L. R., PLÖCKER U. J., KNAPP H., ,,Vapor-Liquid Equilibrium Bibliography'', 2-nd, Ed., Berlin, 1977.
61. OSUGI J., TAKAZAKI Y., IWASAKI H., MAKITA T., WATANABE K., Proc. Bien. Int. CODATA Conf. 5-th, 1977, p. 451—6.
62. PENELOUX A., DEYREUX R., CANALS E., NEAU E., J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. **73**, 7—8, 1976, p. 706—16.
63. PERLSHTEIN I. I., PARUSHIN E. B., Issled. i Obosh. Termod. Svoistva Raboch. Vescestv, 1977, p. 57—63, C.A. **89**, 81087.
64. PETER S., International Chem. Eng. **19**, 3, 1979, p. 410
65. PIERUCCI S., BIARDI G., RANZI E., DENTE M., Comput. Appl. Anal. Chem. Data Plants (CHEMDATA — 1977), 1977, p. 172—80, C.A. **89**, 186188.
66. PISARENKO E. V., MOSZUKHIN A. S., KONYSHKO V. F., SERAFIMOV L. V., Fiz. Him. Osn. Rektifikatsii 1977, p. 10—22.
67. PLÖCKER U., KNAPP H., PRAUSNITZ J. M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **17**, 7, 1978, p. 324.
68. POLLIN A. G., FRIED V., YORIZANE M., J. Chem. Eng. Japan, **11**, 4, 1978, p. 326.
69. RATHMAN D., BAUER J., THOMPSON P. A., BerMaxPlanck Inst. Strömungsforsch. 6, 1978.
70. RICHARD M., LIPPMANN K., PIPPING E., RUPSCHUTZ G., Feingerätetechnik, **26**, 2, 1977, p. 61—4, C.A. **87**, 44327.
71. RODDY J. W., MCDOWELL W. J., ,,Separation Systems Data Base. A User's Manual, NTIS, Springfield, Va, 1978.
72. ROSSINI F. D., ,,Units and Physical Constants''. Exp. Chem. Thermodynam. 1. 1/1—1/12, 1979.
73. RYLANCE J. Computer Anal. Thermochem. Data, Proc. Bien. Int. CODATA Conf. 5-th, 1977, p. 577—80.
74. SIKLOS J., CSERMELY Z., FORRAS L., Hung. J. Ind. Chem. **5**, 1 1977, p. 49.
75. SKJOLD-JØRGENSEN S., KOLBE B., GMEHLING J., RASMUSSEN P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **18**, 4, 1979, p. 714.
76. SPIRIDONOV G. A., KOZLOV A. D., SYTCHEV V. V., Proc. Bien. Int. CODATA Conf. 5-th, 1977, p. 433—9.
77. STOLYAROVA E.A., ORLOVA N.G.,: ,,Rasciot Fizikochimiceskie Svoistva Jidkostei'', Himia, Leningrad, Otd. Leningrad, 1976.
78. STORVICH T. S., SANDLER S. I., A. C. S. Symp. Ser. nr. 60 (Phase Equil. Fluid. Prop. Chem. Ind. 1977)
79. SUMBEROVA V., HLAVACEK U., HOLODNIKOV M., Chem. Eng.Sci, **32**, 7, 1977, p. 783—5.
80. SUTTON T. L., MCGRECOR J. F., Canad. J. Chem. Eng. 55, 5, 1977, p. 602—8; 609—13.
81. TASSIOS D. P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **18**, 1. 1979, p. 182—6
82. TAYLOR B. N., COHEN E. R., At. Masses Fundam. Const. Proc. Int. Conf. 5-th, 1977, p. 663-73, C.A. **86**, 161424.
83. TULUPOVA I. V., STEIN V. S., Nat. Bur. Stand. Spec. Publ. (U.S.) 464,2, 1978, p. 1506—19, C.A. **89**, 315384.
84. WHITE H. J. jr. Proc. Symp. Thermophys. Prop. **7**, 1977, p. 46—54
85. WICHTERLE I.: ,,Vapor-Liquid Data Bibliography, Suppl. 1, Elsevier, Amsterdam, Neth, 1978.
86. YONEDA Y., Bull. Chem. Soc. Japan **52**, 5, 1979, p. 1297—314.
87. ZOKOVSKI M. K., Tr. Metrol. Inst. SSSR, VNII Metrol. Slusby, 273, 1977, p. 73 C.A. **89**, 20499.

* * *

OCTAVIAN IORDACHE

Filtrarea în adîncime

C.Z. 66.067.1

Metoda de modelare stocastică prezentată în această lucrare porneşte de la faptul că reţinerea particulelor unei suspensii filtrate printr-un mediu poros, poate fi înţeleasă ca rezultatul suprapunerii a două procese elementare principale: transportul şi adsorbţia reversibilă. Concordanţa între teorie şi unele experienţe de colmatare este satisfăcătoare.

The stochastic modelling method dealt with in the present paper relies on the fact that the capture of the particles in suspension by filtration through a porous medium may be divided into two principal steps: transport and attachment. Some experimental results concerning the so-called colmatage and scouring phenomena are in a good agreement with theory.

Представленный в данной работе метод стохастического моделирования исходит из интерпретации задерживания частиц суспензии фильтрируемой пористой средой как результат наложения двух главных элементарных процессов: перенос и обратимая адсорбция. Согласие теории с некоторым колматационными опытами является удовлетворительным.

La trecerea suspensiilor prin medii poroase, particulele solide pot fi reţinute prin depunere şi adsorbţie pe suprafaţa stratului filtrant, pe toată adîncimea lui. Fenomenul este întîlnit în utilajele destinate clarificării suspensiilor diluate [1, 2] , la filtrele cu straturi granulare, la răspîndirea poluanţilor sau a îngrăşămintelor în sol etc.

Elaborarea unor modele matematice ale filtrării în adîncime are drept obiectiv nu numai o mai bună înţelegere a proceselor, ci şi proiectarea mai corectă a filtrelor, delimitarea prin calcul a zonelor colmatate, optimizarea operaţiilor de spălare etc.

Experienţele [2] arată că reţinerea particulelor fine ale unei suspensii prin filtrarea într-un mediu poros are loc în două trepte principale, şi anume: transportul şi adsorbţia reversibilă. Pe baza acestui mecanism fizic au fost elaborate modelele deterministe datorate lui Ives [2], Shekhtman [3] şi modelul stocastic datorat lui Litwiniszyn [4].

Reţinerea unei particule de către mediul filtrant se datoreşte fie impactului, fie unor interacţiuni de tip van der Vaals între particulele din suspensie şi cele din stratul filtrant.

Desprinderea unei particule deja depuse are loc pe parcursul filtrării şi devine preponderentă în operaţiile de spălare. Desprinderea se explică prin faptul că prin depunerea unor particule în interstiţiile mediului filtrant se reduce numărul de canale disponibile pentru curgere. În consecinţă, la debit constant, are loc o creştere a vitezei de deplasare a lichidului prin mediul filtrant, ceea ce duce la revenirea în suspensie a unora dintre particulele depuse anterior.

În această lucrare se elaborează şi se compară cu experienţa un nou model al filtrării în adîncime. Se utilizează modelele polistocastice adecvate descrierii acelor fenomene de transfer în care particulele pot urma mai multe procese stocastice componente, trecerea de la un proces la altul fiind guvernată de un proces stocastic de conexiune [5].

Modelul

Se consideră că o particulă solidă poate ocupa una dintre poziţiile $j = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Deplasarea particulei se face prin paşi de mărime aleatoare, în funcţie de tipul de proces component în conformitate cu care evoluează particula. Se indexează prin $k \in K$ procesul component urmat de particulă, unde K este o mulţime finită dată. Se notează cu p_{ek} probabilitatea de trecere de la procesul e la procesul k într-un singur pas temporal şi cu λ_k o variabilă aleatoare, care ia valori întregi, egală cu lungimea pasului spaţial în procesul componentei k. Fie probabilitatea

Dr. ing. OCTAVIAN IORDACHE, Institutul politehnic, Bucureşti. Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice.

$(\lambda_k = a) = p_k(a)$ repartiția acesteia, unde $a \in Z$ este mulțimea numerelor întregi pozitive și negative.

Dacă $u_k(n, j)$ este probabilitatea ca după n pași o particulă să ajungă în poziția j cu procesul component k, rezultă:

$$u_k(n, j) = \sum_e \sum_a u_e(n-1, j-a)\, p_{ek}\, p_k(a) \qquad (1)$$

Interpretarea fizică a relației (1) este următoarea: o particulă poate ajunge în poziția j cu procesul k în n pași, dacă în $n-1$ pași a ajuns în $j-a$ cu procesul e, și apoi execută o trecere de la procesul e la procesul k, efectuînd în cadrul procesului k pasul de mărime a cu probabilitatea $p_k(a)$.

În cazul particular studiat în lucrare, se poate considera că particulele sînt implicate fie în fenomenul de transport odată cu fluidul (procesul 1), fie în cel de adsorbție (procesul 2). În primul caz particula execută pași de mărime unitară, iar în cel deal doilea, particula este în repaus.

Așadar, repartițiile $p_k(a)$ se scriu astfel:

$$p_1(a) = \begin{cases} 1; & a = 1 \\ 0; & a \neq 1 \end{cases}; \quad p_2(a) = \begin{cases} 1; & a = 0 \\ 0; & a \neq 0 \end{cases} \qquad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă modelul:

$$\begin{aligned} u_1(n, j) &= u_1(n-1, j-1)\, p_{11} + u_2(n-1, j-1)\, p_{12} \\ u_2(n, j) &= u_1(n-1, j)\, p_{12} + u_2(n-1, j)\, p_{22} \end{aligned} \qquad (3)$$

Se consideră cazul în care procesul stocastic bidimensional al perechilor (k, j), adică (proces component, poziție) este markovian [7]. Se observă că $\sum_e \sum_a p_{ke} p_k(a) = 1$, deoarece atît $\sum_e p_{ke} = 1$, cît și $\sum_a p_k(a) = 1$.

Prima egalitate este o consecință a caracterului stocastic al matricii probabilităților de trecere p_{ek} (7), iar a doua o consecință a faptului că $p_k(a)$ este o repartiție de probabilități.

Sistemul (3) oferă soluția exactă a problemei. Pe baza lui se pot obține și unele soluții aproximative. Astfel, dacă în (3) se consideră că mărimile $u_k(n, j)$ nu se schimbă esențial în timp și spațiu și tind către limite care depind doar de procesul urmat, sistemul se scrie:

$$u_k = \sum_e p_{ek}\, u_e\,; \quad k = \{1, 2\} \qquad (4)$$

unde u_k este interpretată ca probabilitatea de a urma procesul k oricare ar fi momentul n și poziția j. Din (4) se obține în cazul sistemului studiat:

$$u_1 = \frac{p_{21}}{p_{12} + p_{21}}\,; \quad u_2 = \frac{p_{12}}{p_{12} + p_{21}} \qquad (5)$$

Dacă se notează cu $u(n, j)$ probabilitatea ca o particulă să ajungă în n pași în poziția j indiferent de tipul de proces, rezultă că:

$$u(n, j) = u_1 u(n-1, j-1) + u_2 u(n-1, j) \qquad (6)$$

adică particulele ajunse în j în pasul n provin dintre cele care la momentul anterior $n-1$ se aflau în $j-1$ și în continuare se deplasează conform procesului 1, sau dintre cele care se aflau în j și în continuare se deplasează conform procesului 2 (vezi și [5]).

Pentru a se obține analogul continuu al modelului (6), se notează timpul cu t, spațiul cu x și pașii unitari corespunzători cu Δt și Δx. Ecuația (6) devine:

$$u(t, x) = u_1 u(t - \Delta t, x - \Delta x) + u_2 u(t - \Delta t, x) \qquad (7)$$

Folosind și dezvoltarea în serie:

$$u(t - \Delta t, x - \Delta x) = u(t - \Delta t, x) - \Delta x \frac{\Delta u}{\Delta x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\Delta^2 u}{\Delta x^2} - \cdots \qquad (8)$$

și ținînd cont de faptul că $u_1 + u_2 = 1$ din (7) se obține, prin trecere la limită, pentru $\Delta t,\ \Delta x \to 0$ modelul difuzional:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - w \frac{\partial u}{\partial x} \qquad (9)$$

unde s-au folosit notațiile:

$$D = \lim_{\Delta x,\ \Delta t \to 0} u_1 \frac{\Delta x^2}{2\, \Delta t} \qquad (10)$$

$$w = \lim_{\Delta x,\ \Delta t \to 0} u_1 \frac{\Delta x}{\Delta t} \qquad (11)$$

pentru a desemna coeficientul de difuziune și viteza medie a particulelor.

Modele de tipul (9) au fost propuse și folosite și de alți autori [4, 8], care însă utilizează premise și metode esențial diferite.

Comparație cu experiența

O caracterizare experimentală a fenomenului se poate face prin determinarea concentrațiilor de particule reținute în stratul filtrant în funcție de adîncimea patului filtrant și de timp. În acest scop, Mackrle a folosit o baterie de filtrare cu material filtrant format din particule de carbonat de calciu, pe care s-a reținut o suspensie de hidroxid feric. Deoarece pe la partea superioară se adaugă în mod continuu suspensie proaspătă cu o anumită concentrație, rezultă că trebuie rezolvată ecuația (10), cu condiția inițială:

$$u(0, x) = \begin{cases} 1; & x \leq 0 \\ 0; & x > 0 \end{cases} \qquad (12)$$

și condiția-limită:

$$u(t, o) = 1 \qquad (13)$$

Se obține soluția [6]:

$$u(x, t) = \frac{1}{2}\left[1 \pm \operatorname{erf} \frac{x - wt}{\sqrt{4\Delta t}}\right] \qquad (14)$$

unde se ia semnul (+) pentru $x < wt$ și semnul (−) pentru $x > wt$.

În tabelul 1 se prezintă o parte dintre rezultatele experimentale ale lui Mackrle (notate cu exp.) împreună cu valorile calculate cu relaţia (14) (notate cu calc.). S-au folosit coeficienţii empirici $w = 4$ cm/h şi $D = 100$ cm^2/h

Tabelul 1

COMPARAŢIA RELAŢIEI (14) CU EXPERIENŢA

Adîncimea patului filtrant, cm.	Timpul t, h							
	2		4		6		8	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
0	1	1	1	1	1	1	1	1
6	0,61	0,53	0,66	0,60	0,71	0,64	0,75	0,66
11	0,46	0,46	0,51	0,55	0,56	0,60	0,61	0,64
21	0,37	0,33	0,42	0,45	0,47	0,52	0,51	0,57
31	0,28	0,22	0,33	0,36	0,37	0,45	0,41	0,51
41	0,23	0,14	0,27	0,27	0,31	0,36	0,34	0,44
51	0,18	0,07	0,21	0,20	0,25	0,30	0,28	0,37

Se poate aprecia că între teorie şi experienţe există o concordanţă satisfăcătoare pentru nevoile practicii.

Coeficientul w poate fi calculat din măsurătorile de debit, dar pentru coeficientul D nu există încă relaţii de calcul. Acesta poate fi determinat experimental pentru diferite straturi filtrante şi suspensii.

Soluţionarea problemei pe baza modelului exact (3) ridică probleme legate de determinarea experimentală a elementelor matricii P, ca şi de posibilitatea de verificare practică a rezultatelor obţinute.

Bibliografie

1. MACKRLE, V., L'étude du phenomene d'adherence. Colmatage dans les milieux poreux, Prague, 1961.
2. IVES, K. J., The Scientific Basis of Filtration, Leyden, Noordhoff, 1975.
3. SHEKHTMAN, I. M., Filtratia maloconcentrirovanih suspensii, Izd. A.N.S.S.S.R., Moscova, 1961.
4. LITWINISZYN, J., Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 1315.
5. IORDACHE, O. şi MIRCIOIU, C., Rev. Chim. **29**, nr. 9, 1978, p. 844.
6. ROSENBERG, D., U., A. I. Ch. E. J., **1**, 1956 p. 55.
7. IOSIFESCU, M., Lanţuri Markov finite şi aplicaţii, Ed. tehnică, Bucureşti, 1977.
8. MICHAELS, A., S., BAKER, W. E., BIXLER, H. T. şi VIETH, W. R., I.E.C. fundam. **6**, 1967 p. 25, p. 33.

* * *

recenzie

* * * Gmelin-Durrer. Metallurgie des Eisens, vierte völlig neu bearbeitete Auflage. Band 5: Theorie der Stahlerzeugung 1. Band 5 a: Textteil. XXVI + 276 S. Band 5 b: Figurenteil (367) Gmelin-Durrer. **Metalurgia fierului**, ediţia a patra. Volumul 5: **Teoria elaborării oţelului**, partea întîi. Vol. 5 a: Secţiunea text. XXVI + 276 pag. Vol. 5 b: Secţiunea figuri (367)
Gmelin, nr. 59, „Fier", fascicula A, secţiunile 3 . . . 5.
Editura Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

În volumele apărute pînă în prezent, în mai multe ediţii, în seria „Metalurgia fierului", sînt expuse bazele fizico-chimice generale ale siderurgiei, tratarea termică a minereurilor de fier (volumul 1), bazele teoretice ale reducerii minereurilor de fier şi procedeele tehnologice aplicate în acest scop fără a folosi furnalul (volumul 2), elaborarea fontei în furnal (volumele 3 şi 4) şi teoria elaborării oţelului (volumul 5 şi 6).

Contribuţia acestei serii la fundamentarea ştiinţifică şi la dezvoltarea tehnologiilor aplicate în siderurgie, la îmbinarea teoriei cu practica, este, privind retrospectiv, deosebit de importantă.

Siderurgia a trecut în ultimii 60 de ani de la procedee bazate pe empirism la tehnologii fundamentate ştiinţific, în special prin aplicarea cunoştinţelor fundamentale de termodinamică chimică şi de cinetică chimică în studierea proceselor specifice siderurgiei, cu contribuţia esenţială a progreselor înregistrate în determinarea cantitativă a caracteristicilor fizico-chimice ale oţelului lichid şi ale fontei lichide.

Volumul 5 completează totodată capitolul „Fier" din vastul tratat de chimie anorganică Gmelin cu prima parte a teoriei elaborării oţelului.

Cei 6 autori ai volumului 5 — colaboratori binecunoscuţi ai Institutului de siderurgie al Universităţii din Leoben, Austria — prezintă actualele baze teoretice ale metalurgiei oţelului sub forma unei sinteze dense privind progresele înregistrate de ştiinţă şi tehnică în ultimii 25 de ani.

Primele mari capitole din acest volum se referă la: oţel şi elaborarea oţelului, bazele teoretice privind constituţia oţelului lichid şi constituţia zgurelor, interpretarea fizică şi termodinamică a proceselor de elaborare a oţelului.

Noţiunea „oţel" este definită la nivelul cunoştinţelor actuale, iar procedeele de elaborare a oţelului sînt trecute succint în revistă.

Bazele teoretice generale sînt amplu tratate, într-un stil concis şi clar, în 261 pagini de text, ilustrate cu 361 figuri, în marea lor majoritate diagrame, şi fundamentate pe o bibliografie de specialitate de mari proporţii, expusă secvenţial după fiecare subcapitol. Bibliografia cuprinde şi lucrări care permit aprofundarea anumitor aspecte de către cercetător, proiectant sau tehnolog.

În cadrul acestui capitol este tratată, pe bazele ştiinţifice actuale, afinarea oţelului.

În subcapitolul 2.2, ce cuprinde bazele fizice şi termodinamice ale elaborării oţelului, sînt descrise constituţia şi caracteristicile oţelului topit, ale fierului topit şi ale aliajelor avînd fierul ca principal component, iar în continuare sînt expuse detaliat, prin abordarea succesivă a diferitelor sisteme multicomponente, constituţia zgurelor oţelului, proprietăţile lor fizico-chimice şi fizice şi implicaţiile lor în elaborarea oţelului.

Pe 160 de pagini de text, integrate pe baze fizice şi termodinamice moderne, se descriu procesele ce intervin la elaborarea oţelului, începînd cu metode pentru determinarea activităţilor, şi continuînd cu comportarea diferitelor elemente (O, C, Mn, Si, P, Cr, S, H, N, ş.a.) în fierul lichid, activitatea sistemelor FeO, CaO, SiO_2, MnO şi S în zgure, reacţiile şi stările de echilibru importante în obţinerea oţelului: la afinare, la desulfurare, la dezoxidare şi la tratarea în vacuum.

Concepută cu o voită nuanţă didactică, declarată de autori de la bun început, într-un stil concis şi cu un conţinut teoretic aplicat şi fundamentat pe un mare volum de date şi ilustrat cu numeroase diagrame, lucrarea se adresează tuturor specialiştilor din domeniul tehnologiei oţelului.

M. GHERMAN

CLAUDIA PETRE
ALEXANDRU DUCA
GRIGORE POP

Oxidehidrogenarea butenelor la butadienă

II. Determinarea parametrilor cinetici

C.Z.547.313.4; 66.094.3

S-au determinat valorile parametrilor cinetici: viteza de reacţie, constanta vitezei de reacţie, energia aparentă de activare şi căldura de absorbţie în procesul oxidehidrogenării butenelor la butadienă pe catalizatori feritici de mangan.
Valorile parametrilor cinetici determinaţi sînt:
$E = -15.850$ cal/mol.
$H = 15.040$ cal/mol.

The values of the kinetic parameters were determined: reaction velocity, reaction velocity constant, apparent activation energy and absorption heat in the oxydehydrogenation process of butenes to butadiene on manganese ferrite catalyst. The values of the kinetic parameters determined are: $E = -15,850$ cal/mole and $H = 15,040$ cal/mole.

Определены значения следующих кинетических параметров процесса оксидегидрования бутенов до бутадиена на мангано-ферритовых катализаторах: скорость реакции, постоянная скорости реакции, кажущаяся энергия активации теплота абсорбции. Найдены следующие значения кинетических параметров: $E = -15.850$ кал/моль; $H = 15.040$ кал/моль.

În nota I [1] a fost tratată influenţa principalelor variabile de proces: raport oxigen/hidrocarbură, raport abur/hidrocarbură, temperatura şi presiunea de lucru asupra conversiei, selectivităţii, randamentului şi a distribuţiei produselor în procesul oxidehidrogenării *n*-butenelor pe catalizatori ferită de mangan.

Tehnica experimentală şi condiţiile de lucru au fost prezentate în nota anterioară. În acest articol autorii îşi propun să determine valorile parametrilor cinetici: viteza de reacţie, constanta vitezei de reacţie, energia de activare şi căldura aparentă de adsorbţie.

1. Prezentarea rezultatelor

Lucrările experimentale au urmărit obţinerea valorilor vitezelor de reacţie la diferite temperaturi de lucru şi presiuni parţiale ale hidrocarburii, menţinîndu-se constante raportul oxigen/hidrocarbură [2—4] şi, implicit, presiunea parţială a oxigenului.

În tabelul 1 se prezintă variaţia vitezelor de reacţie cu temperatura de lucru şi cu presiunea parţială a hidrocarburii.

Valorile vitezelor de reacţie au fost calculate cu relaţia:

$$r = \frac{F}{W} \cdot x, \qquad (1)$$

în care:

F este debitul de alimentare, l/min;
W — greutatea catalizatorului, g;
x — conversia;
r — viteza de reacţie, l/min·g.

În figura 1 se prezintă grafic variaţia vitezei globale de oxidehidrogenare a butenelor la butadienă cu presiunea parţială a hidrocarburii, potrivit datelor experimentale prezentate în tabelul 1.

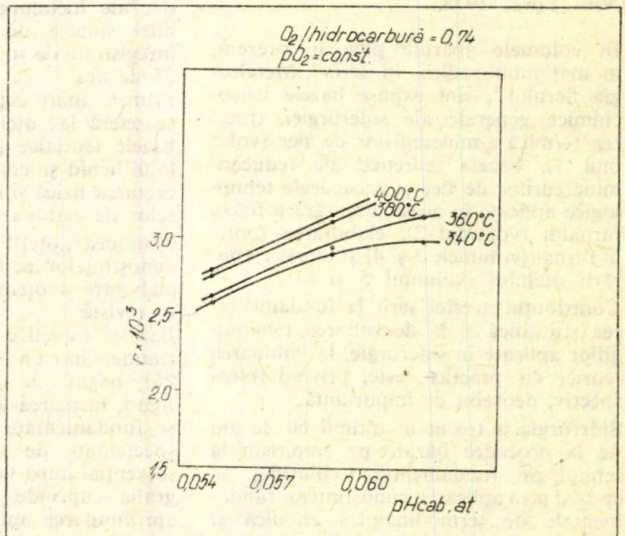


Fig. 1. Variaţia vitezei de reacţie cu presiunea parţială a hidrocarburii la raport constant O_2/hidrocarbură.

Ing. CLAUDIA PETRE, dr. ing. GRIGORE, POP, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare rafinării-Ploieşti. prof. dr. doc. ing. ALEXANDRU DUCA, Institutul politehnic-Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

VARIAȚIA VALORILOR VITEZELOR DE REACȚIE CU TEMPERATURA ȘI CU PRESIUNEA PARȚIALĂ A HIDROCARBURII

T, °C	340		360		380		400	
P, at	$\frac{1}{P}$	$r \cdot 10^3$	$\frac{1}{r} \cdot 10^3$	$r \cdot 10^3$	$\frac{1}{r} \cdot 10^3$	$r \cdot 10^3$	$\frac{1}{r} \cdot 10^3$	$r \cdot 10^3$	$\frac{1}{r} \cdot 10^3$
0,054	18,5185	2,496	381,5	2,576	373,5	2,736	359,6	2,792	343,7
0,059	16,9492	2,904	344,4	2,920	342,5	3,032	329,8	3,176	314,9
0,062	16,1290	2,977	335,9	3,060	326,8	—	—	—	—

2. Metode de calcul folosite și discutarea parametrilor cinetici

Prelucrarea datelor experimentale obținute în procesul oxidehidrogenării butenelor pe catalizatori feritici s-a făcut prin două metode:

a) metode care țin seama de fenomenele care au loc pe suprafața catalizatorului și care corespund unor modele cinetice de tipul ecuației lui Langmuir;

b) așa-numita metodă a cineticii cvasiomogene, potrivit căreia datele experimentale sînt prelucrate cu formule de calcul care nu țin seama de fenomenele fizico-chimice care au loc pe suprafața catalizatorului;

c) ținînd sema că relațiile cinetice capătă expresii diferite, în funcție de sistemul de lucru: static, dinamic, în reactoare care folosesc tehnica stratului fluid sau reactor tubular cu strat fix, problema delimitată va fi la cazul concret în care au fost efectuate experimentările, și anume: sistem dinamic cu catalizator în strat fix, într-un reactor tubular, considerat izoterm și izobar.

Ținînd seamă de înălțimea relativ mică a stratului de catalizator, precum și de diametrul tubului de reacție, se consideră că variația de temperatură și presiune în stratul de catalizator nu este semnificativă pentru a schimba concluziile ce pot fi obținute.

Pentru calculul parametrilor cinetici s-a adoptat metoda preconizată de P a n s i n g [5], care ține seama de fenomenele ce au loc pe suprafața catalizatorului.

Relația de bază a modelului este de tipul:

$$r = \frac{k \cdot KP}{1 + KP} \tag{2}$$

în care:

r este viteza de reacție;
k este constanta vitezei de reacție;
K este constanta de adsorbție la echilibru;
P este presiunea parțială a hidrocarburii.

Liniarizarea ecuației de viteză (1) conduce la o expresie de forma:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{k} \tag{3}$$

și dacă se notează:

$$a = \frac{1}{k}\ ;\quad b = \frac{1}{kK}\ ;\quad y = \frac{1}{r}\ ;\quad x = \frac{1}{P}$$

rezultă:

$$y = a + bx \tag{4}$$

În tabelul 2 se prezintă valorile obținute pentru coeficienții a și b calculați prin metoda regresiei,

Tabelul 2

VALORILE CALCULATE PENTRU CONSTANTELE DE VITEZĂ ȘI CONSTANTELE DE ADSORBȚIE

T°, C	340	360	380	400
$a = \frac{1}{k}$	15,3	10,98	7,95	3,85
$b = \frac{1}{kK}$	19,6	19,57	18,99	18,35
k $\log k$	0,06536 —1,18464	0,09107 —1,04060	0,12579 —0,90037	0,25974 —0,58546
K $\log K$	0,78061 —0,10756	0,56106 —0,25099	0,41864 —0,41595	0,20981 0,67818

precum și valorile constantelor de viteză (k) și ale constantelor de echilibru de adsorbție (K).

Intersecția dreptei cu axa y determină valoarea $\frac{1}{k}$, iar panta dreptei cu axa x determină: $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{kK}$.

Pentru ridicarea acestei drepte sînt, deci, necesare mai multe determinări experimentale la aceeași temperatură, dar la presiuni parțiale diferite ale hidrocarburii, respectiv raport abur/hidrocarbură.

Se pot astfel afla perechile de valori k și K la aceeași temperatură.

Pentru determinarea energiei de activare intrinsece (E) și a căldurii aparente de adsorbție (H), este necesar să se dispună de mai multe seturi de experiențe la diferite temperaturi, după care se ridică graficul prezentat în figura 2.

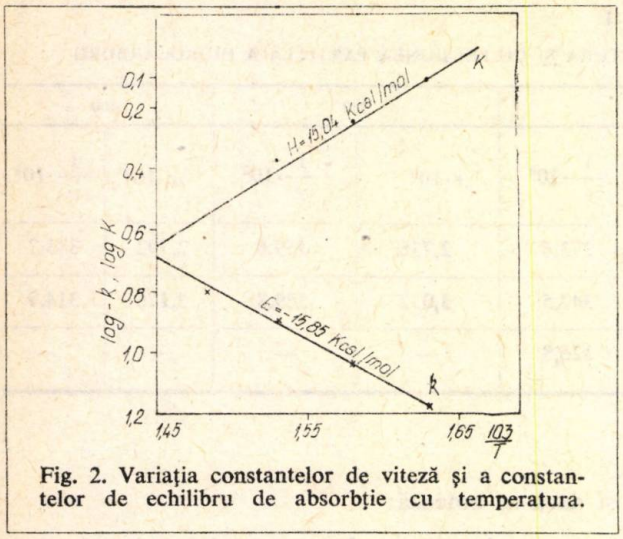


Fig. 2. Variația constantelor de viteză și a constantelor de echilibru de absorbție cu temperatura.

Panta dreptei, care reprezintă variația constantei de viteză cu temperatura, conduce la determinarea energiei de activare a reacției:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \qquad (5)$$

Dependența de temperatură a adsorbției:

$$K = K_0 e^{\frac{H}{RT}} \qquad (6)$$

H fiind căldura de adsorbție.

Panta dreptei $k = f(1/T)$, care arată variația constantelor de viteză cu temperatura, duce la o valoare a energiei de activare:

$$E = -15{,}850 \text{ Kcal/mol și } \log k_0 = 4{,}44179$$

Panta dreptei $K = f(1/T)$, care arată variația constantelor de echilibru de adsorbție cu temperatura, duce la o valoare a căldurii de adsorbție $H = 15{,}040$ Kcal/mol.

Prelucrarea datelor experimentale prin metoda cineticii cvasiomogene duce la valorile constantelor de viteză și ale energiilor aparente de activare menționate în tabelul 3 și reprezentate grafic în figura 3.

Tabelul 3

CALCULUL CONSTANTELOR DE VITEZĂ ȘI ENERGIA DE ACTIVARE LA DIFERITE TEMPERATURI ȘI DIFERITE RAPOARTE DE DILUȚIE CU ABUR ȘI OXIGEN

$T°$, C	$\frac{10^3}{T}$	Abur/hidrocarbură 15 O_2/hidrocarbură 0,58 log k		Abur/hidrocarbură 15 O_2/hidrocarbură 0,67 log k		Abur/hidrocarbură 15 O_2/hidrocarbură 0,74 log k	
		experimental	calculat	experimental	calculat	experimental	calculat
340	1,6313	—0,6576	—0,6548	—	—	—	—
360	1,5797	—0,6126	—0,6272	—0,5528	—0,5601	—0,4685	—0,4685
380	1,5314	—0,6073	—0,6012	—0,5272	—0,5255	—0,4318	—0,4318
400	1,4858	—0,5986	—0,5768	—0,4989	—0,4930	—0,4311	—0,3973
420	1,4430	—0,5376	—0,5537	—0,4763	—0,4624	—	—
440	1,4025	—	—	—0,4191	—0,4334	—	—
		$\log k_0 = 0{,}22105$ $E = 2{,}45$ Kcal/mol		$\log k_0 = 0{,}5686$ $E = 3{,}6269$ Kcal/mol		$\log k_0 = 0{,}72964$ $E = 3{,}471$ Kcal/mol	
320	1,68600	—0,8761	—0,8494	—	—	—	—
340	1,6313	—0,7932	—0,8135	—0,5361	—0,5349	—1,00	—0,7814
360	1,5797	—0,7545	—0,7797	—0,4976	—0,5000	—0,7670	—0,7595
380	1,5314	—0,7471	—0,7479	—0,4685	—0,4673	—0,7352	—0,7393
400	1,4859	—0,7375	—0,7180	—	—	—0,7122	—0,7201
420	1,4430	—	—	—	—	—0,6990	—0,7020
440	1,4025	—	—	—	—	—0,6925	—0,6849
		$\log k_0 = 0{,}2572$ $E = 3{,}003$ Kcal/mol		$\log k_0 = 0{,}56966$ $E = 3{,}098$ Kcal/mol		$\log k_0 = 0{,}0935$ $E = 1{,}93$ Kcal/mol	

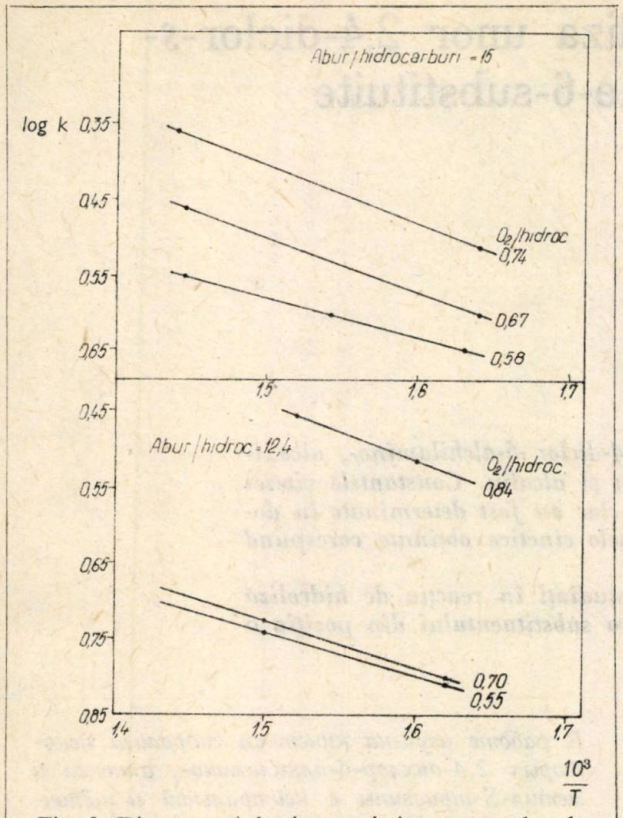


Fig. 3. Diagrama Arhenius: variaţia constantelor de viteză cu temperatura de reacţie în procesul de oxidehidrogenare a butenelor.

Parametrii cinetici au fost calculaţi cu ajutorul unui calculator CASIO 201 P prin metoda regresiei, utilizînd relaţiile:

$$\log k = \log k_0 - \frac{E}{RT} \tag{7}$$

$$y = a + bx \tag{8}$$

$$a = \frac{1}{n}(\Sigma y - b\,\Sigma x) \tag{9}$$

$$b = \frac{n\,\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y}{n\,\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} \tag{10}$$

în care:

n este numărul de experienţe;

$y = \log k$

$x = E$

$a = \log k_0$

$$b = -\frac{1}{2{,}302\ RT}$$

Ţinînd cont de relaţia dintre energia aparentă de activare E', căldura de adsorbţie a reactantului H şi energia de activare E.

$$E' = E - H \tag{11}$$

Rezultă, pentru energia de activare:

$$E = 3{,}000 + 15{,}850 = 18{,}850 \text{ Kcal/mol}$$

în concordanţă mulţumitoare cu valoarea dedusă prin linearizarea ecuaţiei Langmuir.

3. Concluzii

1. Folosirea de către autori a metodei de calcul, care ţine seama de fenomenele ce au loc pe suprafaţa catalizatorului feritic (model cinetic de tip Langmuir) conduce la obţinerea unor valori ale parametrilor cinetici pentru oxidehidrogenarea butenelor în bună concordanţă cu datele publicate de alţi cercetători [4].

2. În valoarea energiei de activare a procesului, componenta determinantă este cea datorată procesului de chemosorbţie a hidrocarburii pe centrii activi ai catalizatorului utilizat în experimentările efectuate. În acelaşi sens pledează şi creşterea valorilor absolute ale constantelor de viteză prin creşterea diluţiei cu abur şi cu oxigen.

Bibliografie

1. PETRE, CL., DUCA, A., POP, GR., Rev. Chim. 31, nr. 12, 1980.
2. HUSEN, C. şi DEER, R., Oil and Gaz J. 69, 1971, p. 13.
3. BONTRY, P., şi MONTARNAL, R., J. Catalysis, 13, 1969, p. 75.
4. HIGHTOWER, J., şi CARES, R., J. Catalysis, 23, 1971, p. 193
5. PANSING, W., J Phys. Chem. 69, 1965, p. 2.

* * *

recenzie

L. LÁNG, S. HOLLY şi P. SOHÁR: Absorbtion Spectra in the Infrared Region. **Spectre de absorbţie în domeniul infraroşu.** Ed. Akademiai Kiadó, Budapesta, 1980, 317 pag.

Cartea este compusă din cinci volume, reprezentînd un catalog de spectre de absorbţie în IR. Acest catalog este însoţit de un volum, care cuprinde o introducere în elementele de bază teoretice şi în tehnica de lucru din domeniul spectrometriei de absorbţie moleculară în infraroşu pe o întindere de 183 pagini cu 86 figuri şi 63 tabele.

Cele cinci volume ale catalogului, sînt editate într-o formă foarte îngrijită, la un format de 21×29, şi fiecare volum prezintă 300 de componenţi organici.

Lucrarea este valoroasă şi prin faptul că umple un gol de mult resimţit în literatura noastră de specialitate şi include spectrele unor compuşi organici cercetaţi sau sintetizaţi recent.

Un alt merit al lucrării îl constituie faptul că înregistrarea spectrelor s-a făcut pe cel mai clasic aparat de absorbţie moleculară în infraroşu şi anume spectrofotometrul UR-10 Carl Zeiss-Jena, R.D.G., aparat cu cea mai largă răspîndire.

Se relevă atît prezentarea distinctă a spectrelor înregistrate pe cele trei domenii de lucru limitate de cele trei prisme din halogenurile de Li, K şi Na, cît şi prezentarea condiţiilor de înregistrare pentru fiecare compus, fiind indicate cîteva proprietăţi şi formula structurală. Deoarece în cele cinci volume apărute pînă acum sînt cuprinşi doar 1 500 compuşi organici, se presupune că autorii nu se vor opri aici, ci vor continua să publice noi volume pentru a completa atlasul de spectre.

Această lucrare este necesară specialiştilor, care lucrează în domeniul spectroscopiei de absorbţie moleculară în infraroşu cu aplicaţii multiple în tehnică, industrie, cercetare etc.

C. MANOLIU

MARIA CÂRSTEA
ELENA DRĂGUŞIN

Hidroliza unor 2,4-diclor-*s*-triazine-6-substituite

C.Z. 542.938; 547.873

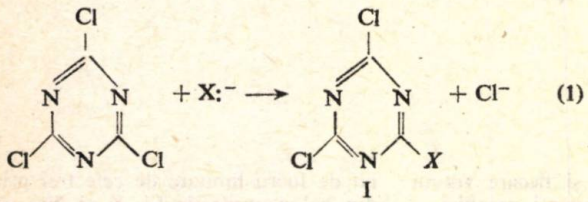
S-a studiat cinetica hidrolizei unor 2,4-diclor-6-alchilamino-, alcoxi- şi metiltio-s-triazine, în mediu neutru şi alcalin. Constantele vitezei de hidroliză pentru primul atom de clor au fost determinate în domeniul de temperatură 5—40°C. Datele cinetice obţinute corespund unui mecanism SN2.

Reactivitatea diferită a compuşilor studiaţi în reacţia de hidroliză este discutată în funcţie de bazicitatea substituentului din poziţia 6 a inelului triazinic.

The kinetics of the hydrolysis of 2,4-dichloro-6-alkylamine-, alkoxy- and methylthio-s-triazines in neutral and alkaline solutions has been studied. The reaction constant of the hydrolysis for the first chlorine atom was determined in the temperature range of 5—40°C. The kinetic data supports a SN2 mechanism. The different reactivity of the studied derivatives has been related to the basicity of the substituents in the sixth position of the heterocyclic ring.

В работе изучена кинетика гидролиза некоторых 2,4-дихлор-6-алкиламино-, алкокси и метил-S-триазины в нейтральной и щёлочной средах. Постоянные скорости гидролиза для первого атома хлора были определены в области температур 5—40°C. Полученные кинетические данные соответствуют механизму SN 2. Различная реактивность рассматриваемых соединений обсуждается в зависимости от щёлочности подстановки на 6-ую позицию триазинового кольца.

2,4-Diclor-*s*-triazinele-4-substituite, de tipul I, sînt intermediari în sinteza unor compuşi cu mare utilitate practică cum sînt antidăunătorii, coloranţii reactivi *s*-triazinici, înălbitorii optici şi medicamentele de sinteză, care se pot obţine prin reacţia clorurii de cianuril cu agenţi nucleofili, ca: alchilamine, alcooli, tioli, după ecuaţia generală (1):



(1)

clorura de cianuril

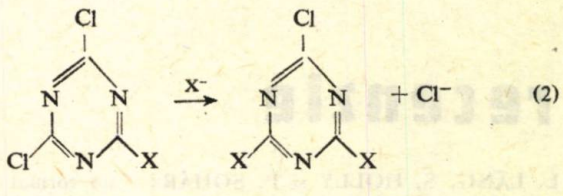
unde,

$X = -NHR;\quad -OCH_3;\quad -SCH_3$

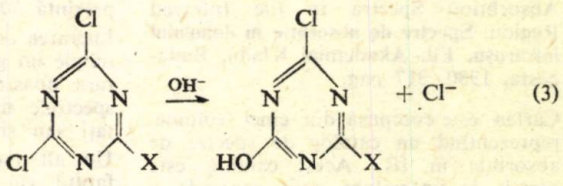
$R = -C_2H_5;\quad -i-C_3H_7;\quad -t-C_4H_9$

Reacţia se desfăşoară în mediu omogen sau eterogen, în solvenţi organici sau amestec de solvenţi organici — apă, în prezenţa unor agenţi de neutralizare ai acidului format în reacţie, de obicei, hidroxizi ai metalelor alcaline.

Cînd se lucrează în mediu apos, substituţia este mai puţin selectivă, reacţia fiind deplasată şi spre formarea produselor secundare, simetric disubstituite, după ecuaţia (2), şi, în special, a celor de hidroliză, după ecuaţia (3):



(2)



(3)

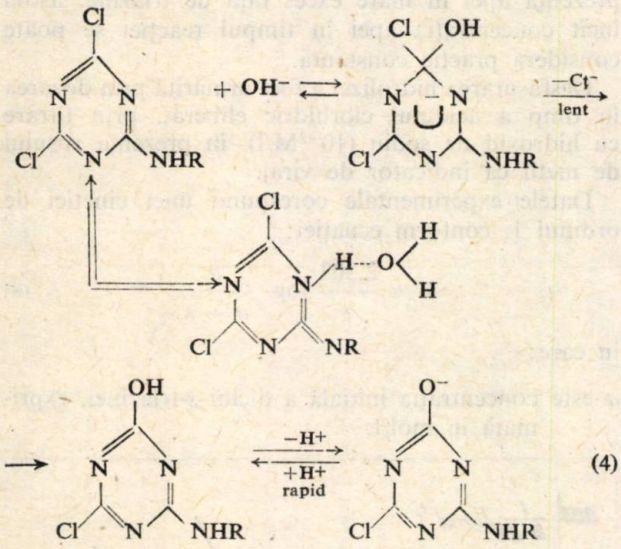
La acest ultim aspect se referă şi acest studiu, cunoaşterea mecanismului de hidroliză care intervine în fiecare caz studiat fiind în măsură să ducă la precizarea condiţiilor optime de obţinere a compuşilor de tipul (I), ca şi a produselor finale de substituţie a clorurii de cianuril.

Ing. MARIA CÂRSTEA şi dr. ing. ELENA DRĂGUŞIN, I.C.E.C.H.I.M. Centrul de cercetări pentru materiale plastice. Laboratorul de cercetări, Piteşti.

Despre cinetica reacției de hidroliză a clorurii de cianuril și a unor derivați ai săi, au scris Ackermann și Dussy [1], Horrobin [2], iar mecanismul complex al hidrolizei poate fi atribuit lui Rys și colaboratorilor săi [3].

Așa cum a rezultat din numeroase date experimentale [4—6] hidroliza alcalină a celor mai mulți derivați clor-*s*-triazinici corespunde unei substituții nucleofile bimoleculare tipice, în care starea de tranziție a etapei determinante de viteză este cea corespunzătoare formării complexului σ [7—8].

Pentru 2,4-diclor-6-alchilamino-*s*-triazinele studiate, mecanismul hidrolizei alcaline corespunde ecuației (4):



(4)

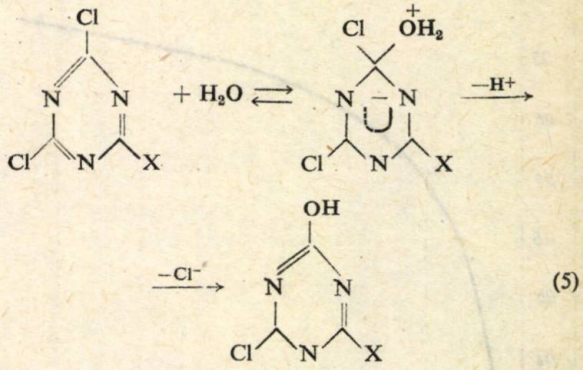
unde:

$$R = -C_2H_5; \quad -i-C_3H_7; \quad -t-C_4H_9.$$

În această reacție, derivatul 2,4-diclor-6-alchilamino-*s*-triazinic poate funcționa fie ca triazină, fie ca tautomer dihidrotriazinic, donor de hidrogen; molecula de apă formează cu tautomerul legături de hidrogen înlesnind atacul nucleofil la legătura C—Cl adiacentă.

În derivații 2,4-diclor-6-metoxi- și metil-tio-*s*-triazinici grupele metoxi și metil-tio activează substratul triazinic și în prezența hidroxidului de sodiu are loc rapid schimbul clorului cu ionul hidroxil. De aceea s-a studiat hidroliza acestor compuși în apă, în absența hidroxidului de sodiu.

Mecanismul hidrolizei corespunde ecuației:



(5)

unde $X = -OCH_3; \quad -SCH_3$

Interpretarea rezultatelor experimentale cu formularea mecanismelor (4) și (5) s-a făcut luînd în considerare și următoarea supoziție: atomul (atomii) de clor din 2,4-diclor-*s*-triazinele-6-substituite este substituit cu gruparea hidroxil, înainte să apară posibilitatea hidrolizei substituentului din poziția 6. Acest aspect este valabil mai ales pentru 2,4-diclor-6-alchilamino-*s*-triazine, deoarece grupa alchilamino nu poate fi scindată în apă, alcalii sau acizi minerali concentrați; în 2,4-diclor-4-metiltio-*s*-triazină substituirea grupei metil-tio cu gruparea hidroxil, înaintea substituirii clorului, este posibilă la încălzirea cu apă, cînd se eliberează metilmercaptanul [9] De aceea, în cazul compușilor conținînd grupări metoxi și metil-tio s-au ales condiții adecvate de hidroliză, care nu modifică mecanismul (5).

Tabelul 1

CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE DERIVAȚILOR S-TRIAZINICI

Nr. compus.	Denumirea chimică a compusului	Interval de topire, °C	Puritate, %
I	2,4-Diclor-6-etilamino-*s*-triazină	108—110	99,5
II	2,4-Diclor-6-izopropilamino-*s*-triazină	53—55	99,4
III	2,4-Diclor-6-terțbutilamina-*s*-triazină	130—133	98,5
IV	2,4-Diclor-6-metoxi-*s*-triazină	89—92	97,4
V	2,4-Diclor-6-metiltio-*s*-triazină	60—62	98,5

Partea experimentală

2,4-Diclor-*s*-triazinele I—V (tabelul 1) utilizate în acest studiu sînt produse tehnice purificate prin recristalizări repetate, din solvenți organici (cloroform, *n*-hexan). Puritatea a fost stabilită prin analiză gazcromatografică și cromatografie în strat subțire.

Pentru determinarea parametrilor cinetici s-a folosit pentru amestecarea reactanților un vas de construcție cunoscută [10], introdus într-un termostat.

Concentrația 2,4-diclor-*s*-triazinei în solventul utilizat a fost de 10^{-2} moli/l.

Deoarece solubilitatea derivaților clor-triazinici în apă este foarte mică, a fost necesară solubilizarea inițială a triazinei într-o cantitate mică de acetonă la care s-a adăugat apă (raport apă/acetonă, 19/l).

Ca agent nucleofil pentru hidroliza derivaților (I) — (III) s-a folosit hidroxidul de sodiu (soluție 10^{-2} moli/l), luat în unele cazuri în raport echimolecular față de diclor-*s*-triazină, iar în alte cazuri, în raport dublu echimolecular față de diclor-*s*-triazină.

Hidroliza derivaților (IV)—(V) a fost efectuată numai în apă.

Desfășurarea reacției de hidroliză a derivaților (I)—(III) s-a urmărit prin două metode:

A. Dozarea în timp a ionilor de clor eliberați în urma reacției de hidroliză, prin titrarea potențiometrică cu azotat de argint.

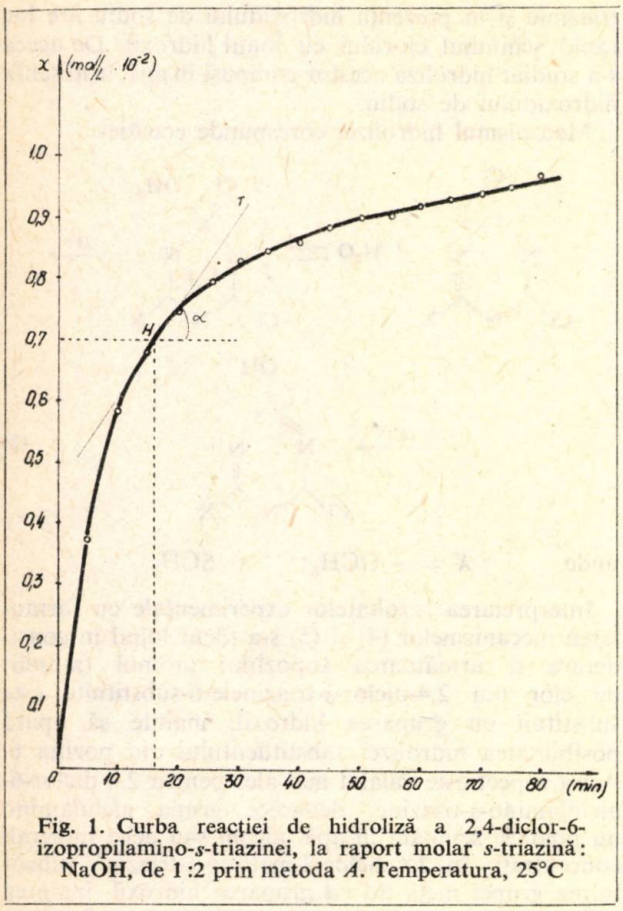


Fig. 1. Curba reacţiei de hidroliză a 2,4-diclor-6-izopropilamino-*s*-triazinei, la raport molar *s*-triazină: NaOH, de 1:2 prin metoda *A*. Temperatura, 25°C

B. Dozarea în timp a excesului de hidroxid de sodiu rămas în sistemul de reacţie, prin metoda alcalimetrică.

Curba reacţiei obţinută din datele experimentale este redată, spre ilustrare, pentru 2,4-diclor-6-izopropilamino-s-triazină, în figura 1.

Datele experimentale obţinute verifică o ecuaţie cinetică de ordinul 2, pentru compuşii (I)—(III).

Calculul constantelor de viteză a fost efectuat prin metoda grafică, utilizînd ecuaţia diferenţială (6) pentru raportul diclor-*s*-triazină: NaOH de 1:2 şi ecuaţia diferenţială (7), pentru raportul diclor-s-triazină: NaOH de 1/1:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{b - 2x} - \frac{1}{b}\right) \qquad (6)$$

$$k = \frac{2{,}303}{t(2a - b)} \log \frac{b(a - x)}{a(b - 2x)} \qquad (7)$$

în care:

a este concentraţia iniţială a 2,4-diclor-6-alchilamino-*s*-triazinei, mol/l;
b — concentraţia iniţială a hidroxidului de sodiu, mol/l;
x — concentraţia 2-clor-4-hidroxi-6-alchilamino-*s*-triazinei, formată în reacţie, moli/l;
k — constanta de viteză, $mol^{-1} \cdot l \cdot min^{-1}$.

Ecuaţia (7) a fost obţinută luînd în considerare mecanismul de hidroliză (4). Ecuaţia (6) derivă din ecuaţia (7) prin ridicarea nedeterminării matematice pentru cazul 2 $a = b$.

Reprezentarea grafică a raportului $\frac{1}{b - 2x}$ (fig. 2), respectiv $\lg \frac{a - x}{b - 2x}$ (fig. 3), funcţie de timp, este o dreaptă: din tangenta unghiului format de această dreaptă cu sensul pozitiv al axei se calculează valoarea constantei de viteză, cum se ilustrează pentru 2,4-diclor-6-izopropilamino-s-triazină în figurile 2 şi 3.

Valorile găsite în acest mod, pentru constantele de viteză k, la hidroliza alcalină a compuşilor (I)—(III), la diferite temperaturi, sînt înscrise în tabelul 2.

Hidroliza derivaţilor (IV)—(V) s-a efectuat în prezenţa apei în mare exces faţă de triazină, astfel încît concentraţia apei în timpul reacţiei se poate considera practic constantă.

Desfăşurarea hidrolizei a fost urmărită prin dozarea în timp a acidului clorhidric eliberat, prin titrare cu hidroxid de sodiu (10^{-2}M/l), în prezenţa roşului de metil ca indicator de viraj.

Datele experimentale corespund unei cinetici de ordinul 1, conform ecuaţiei:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \log \cdot \frac{a}{a - x} \qquad (8)$$

în care:

a este concentraţia iniţială a diclor-*s*-triazinei, exprimată în mol/l;

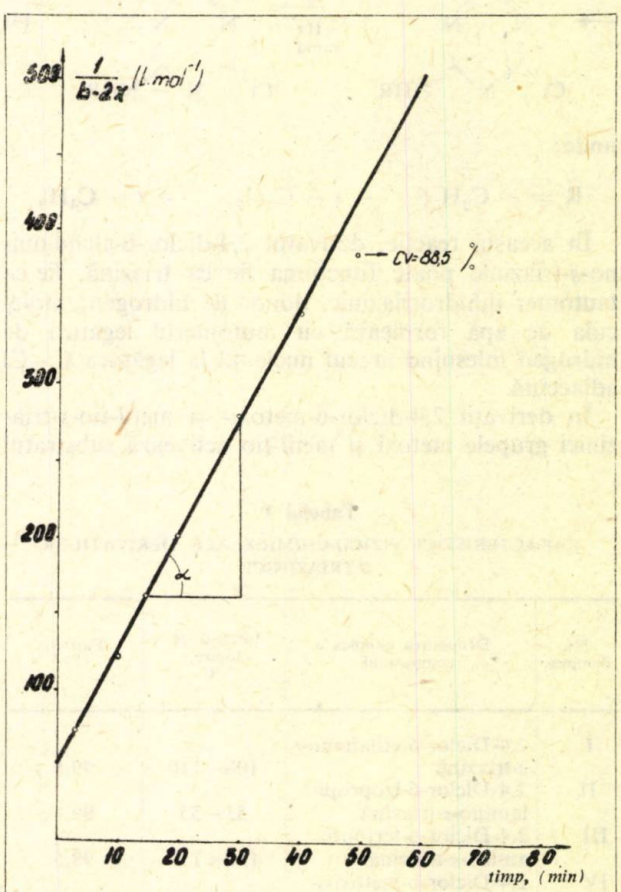


Fig. 2. Determinarea constantei de viteză *k* pentru 2,4-diclor-6-izopropilamino-*s*-triazină, la raport molar *s*-triazină: NaOH, de 1:2. Temperatura 25°C.

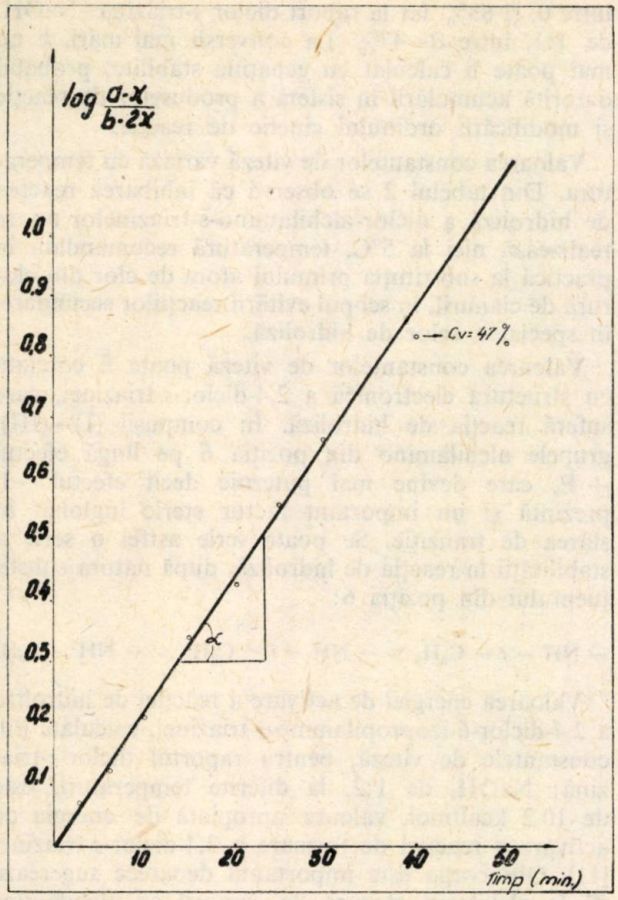


Fig. 3. Determinarea constantei de viteză, k pentru hidroliza 2,4-diclor-6-izopropilamino-s-triazinei, la raport molar *s*-triazină: NaOH, de 1:1. Temperatura, 25°C.

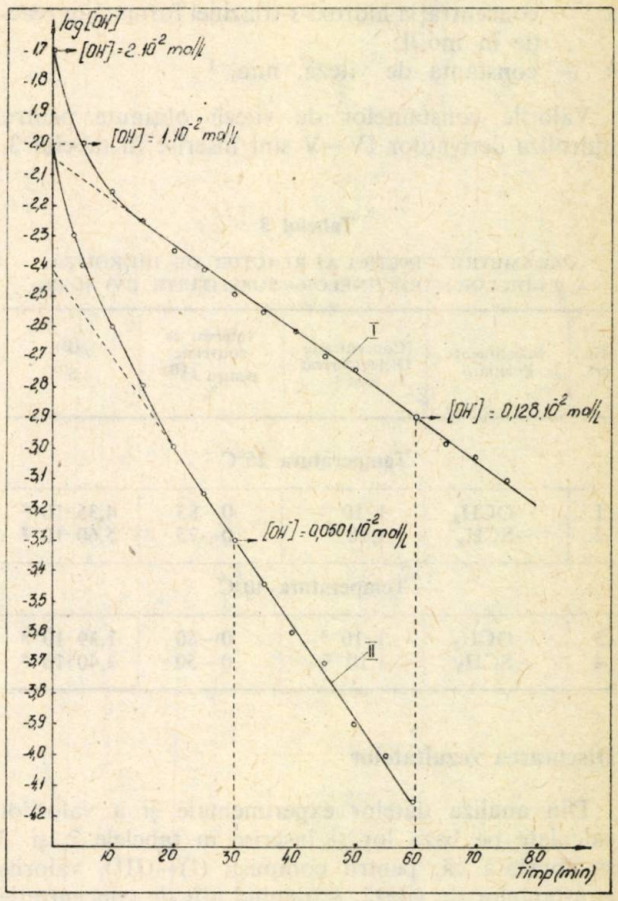


Fig. 4. Variația log (OH^-) în funcție de timp la hidroliza 2,4-diclor-6-izopropilamino-*s*-triazinei:

I — raport molar *s*-triazină: NaOH de 1:2; *II* — raport molar *s*-triazină: NaOH, de 1:1. Temperatura, 25°C.

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI AI REACȚIEI DE HIDROLIZĂ A 2,4-DICLOR-*S*-TRIAZINELOR-6-SUBSTITUITE (I)—(III)

Nr. det.	Substituent poziția 6	Concentrație NaOH, mol/l	Concentrație Diclor-derivat mol/l	Raport NaOH / Diclor-derivat	Interval de conversie, %	$k_{(A)}$ l. mol.$^{-1}$ min.$^{-1}$	$k_{(B)}$, l. mol.$^{-1}$ min.$^{-1}$
			Temperatura 25°C				
1	$-NHC_2H_5$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	2	0—82,1	—	10,12
2	$-NH-i-C_3H_7$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	2	0—88,0	7,74	7,45
3	$-NH-t-C_4H_9$	$1\cdot10^{-2}$	$0{,}5\cdot10^{-2}$	2	0—80,3	—	3,45
			Temperatura 15°C				
4	$-NHC_2H_5$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	2	0—85,4	—	5,08
5	$-NH-i-C_3H_7$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	2	0—80,6	—	4,06
			Temperatura 5°C				
6	$-NHC_2H_5$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	2	0—80,7	—	3,08
7	$-NH-i-C_3H_7$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	2	0—82,5	—	2,05
			Temperatura 25°C				
8	$-NHC_2H_5$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	1	0—49,1	5,78	6,01
9	$-NH-i-C_3H_7$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	1	0—47,5	4,56	4,91
10	$-NH-t-C_4H_9$	$0{,}5\cdot10^{-2}$	$0{,}5\cdot10^{-2}$	1	0—42,8	3,38	3,32

x — concentrația hidroxi-*s*-triazinei formată în reacție în mol/l;
k — constanta de viteză, min.$^{-1}$

Valorile constantelor de viteză obținute pentru hidroliza derivaților IV—V sînt înscrise în tabelul 3.

Tabelul 3

PARAMETRII CINETICI AI REACȚIEI DE HIDROLIZĂ A 2,4-DICLOR-S-TRIAZINELOR-6-SUBSTITUITE (IV) ȘI (V)

Nr. crt.	Substituent Poziția 6	Concentrație Diclor-derivat mol/l	Interval de conversie pentru $k^{(B)}$ %	$k^{(B)}$ h^{-1}
		Temperatura 25°C		
1	$-OCH_3$	$1 \cdot 10^{-2}$	0—83	$4{,}35 \cdot 10^{-2}$
2	$-SCH_3$	1.10^{-2}	0—75	$5{,}60 \cdot 10^{-2}$
		Temperatura 40°C		
3	$-OCH_3$	$1 \cdot 10^{-2}$	0—80	$1{,}39 \cdot 10^{-2}$
4	$-SCH_3$	1.10^{-2}	0—50	$3{,}40 \cdot 10^{-2}$

Discutarea rezultatelor

Din analiza datelor experimentale și a valorilor calculate pe baza lor și înscrise în tabelele 2 și 3 se constată că, pentru compușii (I)—(III), valorile constantelor de viteză, k, depind atît de concentrația diclortriazinei, cît și a hidroxidului de sodiu.

Pentru fiecare mol de diclor-s-triazină sînt necesari 2 moli de hidroxid de sodiu, întrucît reacția se deplasează, conform mecanismului (4), pînă la forma anionică a hidroxi-*s*-triazinei. Acest aspect s-a verificat și prin urmărirea variației în timp a *p*H-ului, în cazul hidrolizei 2,4-diclor-6-izopropilamino-*s*-triazinei, la 25°C, la un raport *s*-triazină NaOH, de 1/2, respectiv 1/1.

Din reprezentarea grafică a log (OH) față de timp (fig. 4) se obține o curbă care trece într-o dreaptă după un timp mai mare de hidroliză.

După un timp de reacție de o oră, cînd conversia diclor-*s*-triazinei în produse este aproape totală, valoarea log [OH^-] corespunde unui exces de hidroxid foarte mic ($0{,}128 \cdot 10^{-2}$ mol/l) practic ambii moli de hidroxid de sodiu au fost consumați în reacția de hidroliză.

Pentru raportul diclor-*s*-triazină: NaOH de 1:1, după un timp de hidroliză de 30 min., care corepunde la o conversie a diclortriazinei de aproape 50%, hidroxidul de sodiu este practic consumat (exces $0{,}050 \cdot 10^{-2}$ mol/l, calculat din valoarea *p*H-lui). Odată atins acest grad de conversie, hidroliza practic încetează, deoarece, în mediu neutru, timpul necesar hidrolizei este foarte lung.

Suprafața din grafic (fig. 4), cuprinsă între curbă și prelungirea dreptei, la timpi mici de hidroliză, a fost interpretată în literatură [3], pentru unele cazuri similare, ca reprezentînd aportul apei, ca al doilea nucleofil, în formarea complexului hidratat.

Intervalul de conversie pentru calculul lui k, la raport diclor-*s*-triazină: NaOH, de 1:2, este cuprins între 0, și 88%, iar la raport diclor *s*-triazină: NaOH, de 1:1, între 0—47%. La conversii mai mari, k nu mai poate fi calculat cu ecuațiile stabilite, probabil datorită acumulării în sistem a produselor de reacție și modificării ordinului cinetic de reacție.

Valoarea constantelor de viteză variază cu temperatura. Din tabelul 2 se observă că inhibarea reacției de hidroliză a diclor-alchilamino-s-triazinelor nu se realizează nici la 5°C, temperatură recomandată în practică la substituția primului atom de clor din clorura de cianuril, în scopul evitării reacțiilor secundare, în special a celor de hidroliză.

Valoarea constantelor de viteză poate fi corelată cu structura electronică a 2,4-diclor-*s*-triazinei, care suferă reacția de hidroliză. În compușii (I)—(III), grupele alchilamino din poziția 6 pe lîngă efectul + E, care devine mai puternic decît efectul — I, prezintă și un important factor steric înglobat în starea de tranziție. Se poate scrie astfel o serie a stabilității în reacția de hidroliză, după natura substituentului din poziția 6:

$$-NH-t-C_4H_9 > -NH-i-C_3H_7 > -NH-C_2H_5$$

Valoarea energiei de activare a reacției de hidroliză a 2,4-diclor-6-izopropilamino-*s*-triazinei, calculată din constantele de viteză, pentru raportul diclor-*s*-triazină: NaOH, de 1:2, la diferite temperaturi, este de 10,2 kcal/mol, valoare apropiată de energia de activare a reacției de formare a 2,4-diclor-*s*-triazinei [11]. Observația este importantă deoarece sugerează că la alchilarea clorurii de cianuril cu alchilamine alifatice în mediu apos alcalin, pot avea loc în paralel reacții de hidroliză cu viteze de reacție comparabile.

În cazul derivaților (IV)—(V), în condițiile de hidroliză alese valoarea constantelor de viteză depinde mult de timpul de hidroliză. Întrucît hidroliza are loc chiar și în absența hidroxidului de sodiu, se apreciază că acești derivați sînt mai nestabili decît diclor-alchilamino-*s*-triazinele (I)—(III), în reacția de hidroliză.

Din compararea constantelor de viteză (tabelul 3), rezultă că derivații diclor-metoxi-*s*-triazinici sînt ceva mai stabili decît derivații diclor-tio-metil-*s*-triazinici.

Concluzii

S-a studiat hidroliza alcalină a unor derivați 2,4-diclor-*s*-triazinici-6-substituiți. Cunoașterea condițiilor de hidroliză prezintă interes prin faptul că reacția de hidroliză este nedorită în sinteza unor produse *s*-triazinice cu mare importanță industrială, în special a erbicidelor *s*-triazinice.

Prin studiul cinetic s-au determinat parametrii cinetici ai reacției de hidroliză a 2,4-diclor-*s*-triazinelor-6-substituite cu radicali de tipul alchilamine, metoxi și metil-tio.

Valoarea constantelor de viteză pentru derivații I—III corespunde unei cinetici de ordinul 2 și depinde de concentrația reactanților, de temperatură și de natura substituentului din poziția 6 a inelului triazinic.

Pentru derivaţii (IV)—(V), valoarea constantelor de viteză depinde de timpul de hidroliză, în condiţiile de hidroliză alese.

În concordanţă, cu datele experimentale s-a formulat mecanismul reacţiilor de hidroliză ale compuşilor (I)—(V).

Din datele cinetice obţinute reiese faptul că în medii apoase alcaline, derivaţii 2,4-diclor-*s*-triazinici-6-substituiţi (—NHR, —SCH_3, —OCH_3) se hidrolizează relativ uşor, obţinîndu-se produse 2-hidroxi-4-clor-*s*-triazinice corespunzătoare, cu viteze de reacţie comparabile cu ale reacţiilor de substituţie cu alţi radicali organici, influenţînd negativ asupra randamentului şi purităţii produselor principale de sinteză.

Bibliografie

1. ACKERMANN, H., DUSSY, P., Helv. Chim. Acta, **45**, 1962, p. 1683
2. HORROBIN, S., J. Chem. Soc., 1963, p. 4130.
3. RYS, P., SCHMITZ, A., şi ZOLLINGER H., Helv. Chim. Acta, **54**, 1971, p. 163.
4. BUNNETT J. F., şi ZAHLER R. E., Chem. Reviews, **49**, 1951, 273.
5. SAUER J., şi HUISGEN R., Angew. Chem., **72**, 1960, 294.
6. BITLER B., şi ZOLLINGER, H., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 246.
7. ILUMINATTI, G., Tetrahedron Letters, 1968, pl 4169.
8. BOLTON, P., MILLER, J., şi PARKER, A. J., Chem. and Ind., 1960, p. 1026.
9. KOOPMAN, H., Rec. Trav. Chim., **81**, 1962 p. 465
10. COSTACHE, D., Analiza chimică prin metoda cinetică, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1974, p. 109.
11. OSTROGOVICH, G., FLIEGL, E., BACALOGLU, R., Buletin ştiinţific şi tehnic al I. P. Timişoara, Seria chimie, **18**, 1973, p. 105.

* * *

recenzie

P. NOWACKI: Coal liquefaction processes. **Proces de lichefiere a cărbunilor.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey. S.U.A., 1979, 339 pag.

Lucrarea este un tratat de specialitate referitor la gama complexă a tehnologiilor potenţiale din prezent, privind lichefierea cărbunilor în scopul obţinerii hidrocarburilor de substituţie, (carburanţi şi combustibili) a semifabricatelor şi a produselor de bază, utilizate ca materii prime în industria chimică. Se prezintă rezultate ale cercetărilor şi preocupărilor în acest domeniu, cuprinzînd date tehnico-economice despre procesele fundamentale bazate pe piroliză, extracţie cu solvenţi, hidropiroliză (lichefiere catalitică), precum şi despre procedeele indirecte de lichefiere, ca de exemplu gazificarea cărbunilor şi chimizarea în trepte a gazului de sinteză în scopul obţinerii unei game complexe de carburanţi şi combustibili sintetici, precum şi a unor materii prime de bază pentru industria chimică (metanol, amoniac, alcooli, olefine etc.).

În carte sînt oglindite preocupările specialiştilor şi factorii de decizie, în scopul găsirii unor alternative imediate pentru înlăturarea impactului tehnologic creat de criza mondială de energie, determinată de criza petrolului.

Datele economice reflectă condiţiile specifice din S.U.A., dar pot fi valabile şi în alte ţări, deoarece autorul prezintă pentru fiecare procedeu, istoricul evoluţiei tehnologice, consideraţii economice, ultimele realizări şi tendinţe în orientarea cercetării şi a industrializării procesului:

1. Rezervele de cărbuni din S.U.A., şi repartiţia acestora.

2. Aspecte generale privind procesele de lichefiere a cărbunilor, piroliza, extracţia cu solvenţi, lichefierea catalitică şi lichefierea indirectă.

3. Piroliza, capitol în care se prezintă procedeele: COED; Clean Coke Process; Toscoal; Occidental Flasch Pyrolysis; Coalcon Hydrocarbonization, Flash Hydrolysis for Conversion of Lignite; Lurgi-Ruhrgaz Carbonization.

4. Extracţia cu solvenţi, prin procedeele: Solvent Rafined Coal Process; Consol Synthetic Fuel; Exxon Donor Solvent Extraction; U.O.P. Solvent Extraction.

5. Lichefierea catalitică, cu ajutorul procedeelor: H — Synthoil; Clean Fuel from Coal; Zinc Halide Coal Liquefaction; Dow Chemical Liquefaction.

6. Lichefierea indirectă, realizată prin procedeele de obţinere a produselor lichide din cărbuni via gaz de sinteză şi anume: procedeul Fischer Tropsch aplicat la instalaţiile SASOL (Africa de Sud) la care au participat marile firme de inginerie tehnologică din lume; procedeul Mobil M-Gazoline în două variante de proces (cataliză în pat fix şi cataliză în pat fluidizat) pentru obţinerea benzinei sintetice din metanol, filieră tehnologică de mare perspectivă în viitorul apropiat.

7. Analiza şi caracterizarea produselor lichide obţinute prin procedeul de referinţă H-Coal, pentru obţinerea sinpetrolului şi a hidrocarburilor aromatice, materii prime de bază pentru industria chimică de sinteză.

8. Problemele principale de inginerie de proces, referitoare printre altele la pompe speciale schimbătoare de căldură pentru medii vîscoase şi cu suspensii colmatante, separarea solidelor din medii lichide cu vîscozităţi ridicate, (filtre speciale, pompe de vid înaintat) şi în special la reactoarele pentru faza principală de piroliză. Pentru realizarea unor utilaje specifice acestor tehnologii sînt necesare aliaje, oţeluri speciale termorezistente în medii corosive, precum şi o gamă întreagă de materiale speciale acestor condiţii de lucru.

9. În acest capitol este descris în detaliu procedeul Fischer Tropsch;

10. Capitolul final reprezintă o analiză comparativă a principalelor procese de lichefiere a cărbunilor, subliniind perspectivele de aplicare în industrie a procedeelor: Fischer Tropsch, Mobil M-Gazoline, H-Coal, Exxon Donor Solvent Process, Solvent Rafined Coal Process. Apoi urmează analiza economică comparativă.

M. COROBEA

Sesiunea științifică a cadrelor didactice din învățămîntul superior București, 25—26 octombrie, 1980

În zilele de 25—26 octombrie 1980 a avut loc la București Sesiunea științifică a cadrelor didactice organizată de Institutul de chimie din cadrul Institutului politehnic, București. Lucrările sesiunii au reunit cadre didactice din institutele de învățămînt superior din centrele universitare din țară, cercetători și proiectanți din diferite unități de cercetare și de proiectare din cadrul Institutului central de chimie, precum și specialiști din diferite unități industriale. Lucrările prezentate s-au axat pe problemele actuale pe care le ridică chimia, tehnologia și ingineria chimică din țara noastră conform directivelor Congresului al XII-lea al Partidului Comunist Român privind dezvoltarea economiei românești, cît și sarcinile ce stau în fața cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și a introducerii progresului tehnic în România în următorii zece ani și direcțiile principale pînă în anul 2000.

Tematica lucrărilor prezentate a cuprins o sferă largă de preocupări, marcînd atît realizările obținute, cît și noile orientări ale cercetării științifice din domeniul chimiei. S-au prezentat 200 comunicări științifice grupate în șase secții.

Secția chimie anorganică și tehnologie anorganică a cuprins lucrări din domeniul combinațiilor complexe, valorificării unor resurse indigene de materii prime, obținerea de produse chimice, cît și perfecționări ale unor produse existente în fabricație. Astfel din lucrările prezentate se citează: Combinații complexe ale paladiului (II) cu arsine terțiare — *D. Negoiu, V. Șerban,* și *Ileana Șerban ;* Combinații complexe transportori sintetici de oxigen — *Maria Brezeanu* și cercetători din diferite unități de cercetare; Obținerea rutilului sintetic din minereuri indigene — *Claudia Panait, Maria Negoiu* și *D. Negoiu ;* Recuperarea thoriului din soluții de pămînturi rare prin extracție cu solvenți — *T. Velea, M. Vlădulescu, M. Ivlieva* și *I. Constantinescu ;* Recuperarea molibdenului din soluții uzate acide, prin extracție cu solvenți — *M. Vlădulescu, T. Velea, M. Ivlieva* și *I. Constantinescu.* S-au prezentat de asemenea lucrări privind proprietăți specifice, mecanisme de reacție și cinetici de formare a unor compuși anorganici.

Secția chimie organică și tehnologie organică a cuprins cele mai numeroase lucrări, ce s-au caracterizat printr-o mare diversitate.

Astfel din domeniul sintezei organice și a cunoașterii structurii chimice a moleculelor se citează următoarele comunicări: Sinteza unui nou izomer de valență dibenzo $(CH)_{10}$ — *M. Banciu, Phan Le Thuy, M. Elian, C. Drăghici* și *Ecaterina Ciorănescu* — Nenițescu; Noi complecși moleculari ai unor compuși organici cu azot și sulf, Comportarea cromatografică și spectroscopică a unor derivați ai tioxantonei, lucrări elaborate de colective mixte din învățămînt și din diferite unități de cercetare conduse de *Felicia Cornea ;* Dimerizarea benzociclobutadienelor 1-substituite — *P. Filip, Niculina Stefan, I. G. Dinulescu* și *Margareta Avram ;* Sinteze și reacții ale sistemelor benzociclobutenonorbornenice o nouă hidrură benzo $(CH)_{10}$ *Nenițescu — L. Enescu, Aurelia Ghenciulescu, I. G. Dinulescu* și *Margareta Avram ;* Automerizarea și structura unui chelat tropolonic de As(III), Aromaticitatea studiată prin rezonanță magnetică nucleară a sărurilor de N-aril-2, 4, 6-trimetilpiridiniu obținute prin antrilamine. Folosirea reactivilor de deplasare chimică chirali ai europiului prin decelarea enantiomeriei unor chelați ai borului — lucrări elaborate de colective mixte din învățămînt și din diferite unități de cercetare conduse de *A. T. Balaban ;* Reacții prin intermediari ionici în complecși metal-aromatici — *Stnziana Roșca, Renate Pătrașcu* și *S. I. Roșca ;* Sinteza și proprietățile unor lactame N-substituite — colectiv *F. Cuiban.* S-au prezentat multe alte comunicări ce deschid, de asemenea, noi orizonturi în chimia organică.

În domeniul polimerilor și al proceselor de polimerizare se citează: Polimerizarea acrilamidei în mediu eterogen — *C. Boghină, N. Marinescu, C. Cincu, C. Oprescu,* și *M. Dimonie ;* Polimerizări induse în plasmă — *B. Simionescu, Almeria Mathanson, Monica Leancă, Carmen Ananiescu, C. I. Simionescu ;* Obținerea polietilenei expandabile prin metoda aliajelor polimere — *Gh. Iordache, I. Tăsică, A. Grigorescu, I. Gonciulea.*

În domeniul tehnologiei chimice organice și petrochimice s-au prezentat numeroase lucrări din care se citează: Cercetări privind posibilitățile de valorificare a unor fracțiuni de alcooli superiori — *Felicia Cornea, Adalgiza Ciobanu, Lucia Ivan, C. D. Albu, Eva Turcu, Anca Nicolae* și *Cornelia Cercasov ;* din seria cercetărilor în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe alumino-silicați cristalini s-a prezentat comunicarea Cracarea n-heptanului în prezența vaporilor de apă pe mordeniți sintetici schimbați ionic cu cationi metalici — *Gr. Pop, G. Musca, Ecaterina Pop, P. Tomi* și *Gh. Ivănuș ;* Contribuții la studiul procesului de nitrilare în fază lichidă a acizilor grași și lărgirea domeniului de valorificare a acestora — *D. Savu, R. Avram, V. Părăușanu, M. A. Hussein Said, C. Cristescu* și *L. Papahagi;* Specificitatea catalizatorilor în reacția de sinteză a izoprenului prin condensarea izobutenei cu aldehida formică — *I. V. Nicolescu, Olga Șerban, Florentina Avramescu, V. Bărbulescu, Elena Ruse, Rodica Mănăilă* și *Ligia Frunză ;* Codimerizarea etilenă-propilenă catalizată de compuși de coordanație fixați pe suport — *E. Angelescu, I. V. Nicolescu.*

În domeniul coloranților și intermediarilor se citează următoarele lucrări: Valorificarea antracenului brut din industria cocsochimică — *R. Avram, L. Papahagi, I. Iliuță, M. Trifan, S. Saidac* și *Carmen Atanasiu ;* Contribuții la sinteza agenților de albire optică din clasa compușilor naftalimidici — *R. Palea, I. Macarie, I. Boc, I. Bacaloglu* și *C. Bele ;* Asimilări de noi intermediari și coloranți organici în fabricația indigenă — *L. Floru, C. Tărăbășanu — Mihăilă, I. Sebe* și *F. Urseanu.*

În secția chimie analitică s-au prezentat o serie de comunicări astfel: Concentrarea prin formare de amalgame și determinarea prin absorbție atomică a mercurului, Descărcarea catalitică a hidrogenului în prezența cicloserinei și ionilor de nichel — lucrări elaborate de colectivele conduse de *C. Luca ;* Aspecte topoenergetice ale cromatografiei — *G. Drăgan ;* Dozarea unor microelemente în produse petroliere — *S. Neagoe, D. Pîntea, E. Trîmbițașu* și *M. Ciopec.*

Secția chimie-fizică a cuprins comunicări privind cercetarea și caracterizarea unor proprietăți ale compușilor chimici din care se citează: Termodinamica soluțiilor concentrate de electroliți *Rodica Vîlcu* și *F. Irinei ;* Determinarea căldurii de topire a ortoclornitrobenzenului prin metoda încălzirii adiabatice — *Rodica Vîlcu* și *S. Perișanu ;* O metodă aditiv-constitutivă pentru calculul coeficientului de repartiție al hidrocarburilor aromatice și derivaților lor halogenați. *V. Em. Sahini ;* Tehnici de înmatriculare în polietilenă utilizate în spectroscopia în infraroșu a unor complecși organici — *Simona Bădilescu* și *I. I. Bădilescu.*

Secția inginerie chimică a cuprins comunicări ce s-au axat pe aprofundarea cunoașterii proceselor care au loc în diferite tipuri de aparatură chimică și de inginerie a unor reacții chimice, cum ar fi: Hidrodinamica coloanelor de absorbție cu umplutură, Transferul de masă la absorbție în coloană cu umplutură mobilă — *O. Floarea, T. Dobre, R. Dima, P. Vasilescu, Mihaela Mihai,* și *V. Pleșu ;* Transfer termic la fierberea soluțiilor în panouri solare — *Gh. Soare, Al. Stefan* și *O. Smigelschi ;* O nouă teorie de transfer — *O. Iordache ;* Performanțe ale reactorului tubular cu amestecare axială pentru polimerizarea etilenei la presiuni înalte — *R. Mihail* și *Paula Postelnicescu ;* Profile optime de temperatură la reactoarele de piroliză a hidrocarburilor — *R. Mihail, G. Bozga* și *A. Crișan ;* Optimizarea reactorului de sinteză a amoniacului — *A. Woinaroschy* și *D. Constantin ;* Modelarea reacției de polimerizare radicalică a stirenului — *Al. Dimian* și *R. Mihail ;* Evaluarea parametrilor cinetici în procesele catalitice, gaz-lichid-solid desfășurate în reactorul continuu cu amestecare — *E. Danciu.*

În secția tehnologia silicaților și compușilor oxidici s-au prezentat, de asemenea, comunicări valoroase: Influența unor aditivi plastifianți asupra proprietăților pastelor de ciment portland, Influența unor aditivi plastifianți asupra procesului de întărire asupra cimentului portland — *I. Teoreanu, Anemarie Puri* și *Maria Georgescu ;* Faianță pentru ardere rapidă pe bază de șamot — *M. Preda, V. Burghelea, M. Mureșan* și *M. Lascu.* La lucrările sesiunii au participat preponderent cadre tinere, nivelul științific ridicat al comunicărilor dovedind maturitatea gîndirii creatoare a acestora. Totodată prin tematicile prezentate sesiunea de comunicări a constituit o adevărată integrare organică a învățămîntului cu cercetarea și producția.

A. VELNICERIU

GEORGETA ANDREI
STANA ONEA
CONSTANTIN ANDREI
GAVRIL MUSCA

Noi dezvoltări ale catalizatorilor pe bază de crom utilizaţi la polimerizarea etilenei

C.Z. 66.095.264:678.742.2:547.313.2

Lucrarea cuprinde informaţii de literatură referitoare la elaborarea unui nou procedeu de obţinere a polietilenei de joasă densitate la presiune scăzută. Se descriu noi sisteme catalitice pe bază de compuşi de crom depuşi pe suport, utilizaţi în reacţia de polimerizare a etilenei la presiune scăzută. Natura sistemului catalitic folosit şi condiţiile de reacţie influenţează proprietăţile polietilenei obţinute.

The work consists of tehnical literature information referring to a new procedure of obtaining low density polyethylene at low pressure. New catalytic systems based on chrome compounds deposited on carriers used in the ethylene polymerization reaction at low pressure are described. The nature of the catalytic system and the reaction conditions influence the properties of the polyethylene thus obtained.

В работе представлены данные литературы о разработке нового процесса получения полиэтилена низкой плотности при низком давлении. Описываются новые каталитические системы на основе хромовых соединений на носителе, использованные в реакции полимеризации при низком давлении. Характер использованной каталитической системы, а также условия реакции оказывают влияние на свойства полученного полиэтилена.

Creşterea producţiei de materiale plastice pe plan mondial în ultimele două decenii, precum şi dinamica optimistă ce se întrevede în actualul deceniu se datoresc, în principal, faptului că polimerii obţinuţi şi prelucraţi sub formă de obiecte finite includ consumuri energetice mai mici decît materialele pe care le înlocuiesc.

Polietilena rămîne, în continuare, un polimer de mare tonaj situîndu-se pe primul loc în producţia de materiale plastice.

Polietilena de joasă densitate se obţine, prin procedeele clasice la presiune înaltă (1000—3000 atm) în prezenţa iniţiatorilor radicalici, în reactoare de tip tubular sau autoclavă cu consum mare de energie şi o investiţie costisitoare.

În prezent se fac eforturi deosebite pentru perfecţionarea procedeelor clasice de polimerizare în direcţia elaborării unei noi tehnologii de obţinere a polietilenei de joasă densitate la presiune scăzută şi în prezenţă de catalizatori în vederea reducerii consumului de energie.

Informaţiile de literatură apărute în ultimii ani arată tendinţa în dezvoltarea unor procese universale de polimerizare a etilenei la presiune scăzută pentru obţinerea polietilenei de joasă, medie şi înaltă densitate [1—4]. Se folosesc procedee de polimerizare în fază gazoasă, soluţie şi suspensie în prezenţa unor sisteme catalitice cu activitate ridicată, fără a fi necesară îndepărtarea catalizatorului din polimerul format.

Cele mai mari succese, conform datelor de literatură, în elaborarea unui nou proces de obţinere a polietilenei de joasă densitate, în fază gazoasă, aparţin firmei Union Carbide [1—5].

Acest procedeu este caracterizat prin aceea că monomerul în stare gazoasă este polimerizat într-un reactor continuu, în condiţii de fluidizare, la presiunea de 7—21 atm. şi în prezenţa unor catalizatori foarte activi [6—14].

Firma nu dezvăluie detalii de proces, cunoscîndu-se doar că prin folosirea procedeului de polimerizare în fază gazoasă, în condiţii de fluidizare, la temperatura de max. 100°C şi prin introducerea unui comonomer în zona de reacţie se obţine o polietilenă cu densitate de 0,900—0,940 g/cm^3.

Pe baza acestui procedeu Union Carbide Corp. şi-a propus pentru început să pună în funcţiune o instalaţie de polietilenă de joasă densitate la presiune scăzută de 136 000 t/an, în Seadrift, în Texas [3, 5], urmînd şi alte proiecte după care pînă în 1982 să se producă 450 000 t/an de polietilenă.

Construcţia unei instalaţii după acest procedeu necesită numai jumătate din capitalul investit pentru o instalaţie după procedeele clasice, iar consumul de energie este de numai un sfert din consumul acestor instalaţii.

Ing. GEORGETA ANDREI, ing. STANA ONEA şi dr. ing. CONSTANTIN ANDREI; ICECHIM, Laboratorul de cercetare — Brazi.
Ing. GAVRIL MUSCA, ICECHIM. Institutul de energetică chimică şi biochimică — Bucureşti.

După informațiile de brevete, drept catalizatori cu activitate înaltă se folosesc catalizatori de crom—titan—fluor pe suport de silice sau silice—alumină [4], sau catalizatori formați din compuși organici ai cromului pe suport de silice sau silice—alumină [10—13].

Firma BASF constituie un concurent serios în obținerea polietilenei de densitate joasă după procedeul menționat, avînd în vedere experiența pe care o are în obținerea polipropilenei în fază gazoasă [2]. Compania afirmă că în instalația semiindustrială de la Wesseling se cercetează posibilitatea scăderii densității polietilenei.

Firma Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. (Tokyo) a anunțat că a elaborat o tehnologie de obținere a polietilenei de joasă densitate care este aplicată pe o instalație industrială cu capacitatea de 40 000 t/an. Printre puținele informații cunoscute se menționează că nu se folosește procedeul de polimerizare în soluție și că reactorul de polimerizare este alimentat cu un amestec de etilenă cu 1-butenă [2].

În elaborarea unui nou procedeu de obținere a polietilenei de joasă densitate s-au obținut progrese și prin folosirea procedeelor de polimerizare în soluție și în suspensie de către firmele: Phillips Petroleum Co. (Bartlesville Okla.) Du Pont și Dow Chem. Co. [2].

Astfel, firma Phillips Petroleum Co. susține că începînd încă din anul 1970 a obținut polietilenă de densitate joasă la presiune scăzută prin folosirea procedeelor de polimerizare în soluție și suspensie în prezența catalizatorilor de crom.

Prin folosirea procedeului de polimerizare în soluție firma Du Pont of Canada a reușit să producă polietilenă cu densitatea 0,915—0,960 pe aceeași instalație industrială din Sarnia [15].

Dow Chemical Co. cercetează posibilitatea obținerii polietilenei de joasă densitate prin perfecționarea procedeului de obținere a polietilenei de înaltă densitate în prezența unui nou tip de catalizator. Costul polietilenei obținute prin noul procedeu nu va fi cu mult diferit de costul polietilenei obținute de Union Carbide Co. [2].

Realizările obținute în elaborarea tehnologiilor pentru diferite tipuri de polietilenă (inclusiv polietilenă de densitate joasă) la presiune scăzută se datoresc, în principal, unor noi sisteme catalitice cu activitate deosebit de înaltă.

Ultimele informații de literatură arată importanța deosebită a catalizatorilor, formați prin depunerea metalelor de tranziție pe suport solid, în polimerizarea etilenei la presiune scăzută [13].

Acești catalizatori pot fi grupați în trei mari categorii:

- catalizatori de oxizi metalici depuși pe suport, în particular CrO_3/SiO_2;
- catalizatori Ziegler—Natta depuși pe suport, în particular $R_3Al + TiCl_4/Mg(OH)Cl$;
- catalizatori pe bază de compuși organici ai cromului pe suport, în particular $(C_5H_5)_2Cr/SiO_2$.

Activitatea deosebit de ridicată a acestor catalizatori se datorează faptului că compușii metalelor de tranziție se află dispersați pe suprafața suportului, existînd astfel o suprafață catalitic activă mult mai mare decît în cazul cînd se folosesc catalizatori fără suport. Prin folosirea acestor catalizatori în procesul de polimerizare a etilenei s-a ajuns să se obțină productivități de $\sim 1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$ g polimer/g metal de tranziție, nefiind necesar să se îndepărteze catalizatorul din polimerul format [13].

Catalizatorii de crom depuși pe suport de silice sau silice—alumină elaborați de firma Phillips Petroleum Co., reprezintă cei mai importanți catalizatori pe bază de oxizi pentru polimerizarea etilenei, deoarece o mare cantitate de polietilenă de înaltă densitate se fabrică astăzi prin folosirea acestui tip de catalizator.

În această lucrare se prezintă cercetările efectuate în ultimii 20 de ani referitoare la perfecționarea și dezvoltarea catalizatorilor pe bază de compuși de crom, utilizați la polimerizarea etilenei la presiune scăzută, după cum urmează:

1. Perfecționarea obținerii catalizatorului de crom pe suport.
2. Modificarea catalizatorului de crom pe suport prin adaos de fluor și titan.
3. Sisteme catalitice formate din catalizatori de crom pe suport și compuși organometalici.
4. Catalizatori pe bază de compuși organici ai cromului pe suport.

1. Perfecționarea obținerii catalizatorului de crom pe suport

Catalizatorii solizi elaborați de firma Phillips Petroleum Co. pentru polimerizarea etilenei la presiune scăzută conțin 1—3% Cr pe suport de silice sau silice-alumină. Acești catalizatori se prepară prin impregnarea suportului într-un mediu neapos sau în soluție apoasă. Dintre compușii de crom solubili în apă cel mai des se folosește anhidrida cromică. După impregnare catalizatorii se usucă și se activează prin fluidizare la temperaturi de 400—1000°C în atmosferă îmbogățită în oxigen, timp de cîteva ore. Catalizatorii activați se păstrează în atmosferă de aer sau azot uscat.

Din cercetările efectuate s-a ajuns la concluzia că natura suportului influențează activitatea catalizatorului de crom în reacția de polimerizare a etilenei [16—21]. Cei mai indicați suporți pentru catalizatorii de crom sînt oxizii de siliciu, aluminiu, zirconiu și toriu.

Catalizatorii preparați prin depunerea cromului pe suport de silice sau silice-alumină prezintă cea mai mare activitate [16—18]. Suportul de SiO_2—Al_2O_3 conține 10—15% Al_2O_3, [17—19, 22—25] sau mai puțin de 10% Al_2O_3 [26—28].

Un catalizator de crom pe alumină prezintă 2/3 din activitatea unui catalizator de crom pe silice-alumină [20].

Studiul influenței conținutului de Al_2O_3 din catalizatorii de CrO_3/SiO_2—Al_2O_3 asupra activității acestora în reacția de polimerizare a etilenei a scos în evidență faptul că odată cu creșterea conținutului de Al_2O_3 peste 10% se micșorează cantitatea de polimer format [29, 30].

În procesul Phillips de fabricație a polietilenei de înaltă densitate pentru prepararea catalizatorului de crom se folosește ca suport $SiO_2-Al_2O_3$ și SiO_2 [31—33].

În cazul folosirii ca suport a TiO_2 cu dimensiunea particulelor de 330 Å și suprafața specifică B E T de 45 m^2/g se obține o activitate scăzută a acestui catalizator în reacția de polimerizare a etilenei [34].

Cu toate că influența porozității asupra activității catalizatorilor pe bază de crom a constituit obiectul a numeroase cercetări științifice, nu s-a ajuns la o concepție unitară. Astfel catalizatorii de crom cu raza medie de 10 și 25—70 Å sînt activi în reacția de polimerizare a etilenei [35—37]. S-a reușit să se obțină catalizatori activi de crom și prin folosirea ca suport a unei silice neporoase cu dimensiunea particulelor de 0,15—0,02 . [38, 39].

În contradicție cu rezultatele prezentate unii cercetători [23, 40] au ajuns la concluzia că porii cu raza de 22 Å nu participă la reacția de polimerizare datorită, probabil, blocării lanțurilor de creștere a polimerului.

Încă din anul 1965, H o g a n [41] a arătat că indicele de fluiditate al polietilenei depinde de diametrul mediu de pori al catalizatorului de crom folosit în reacția de polimerizare a etilenei. Prin creșterea diametrului mediu de pori de la 35 la 349 Å s-a reușit să se mărească indicele de fluiditate de la 0,31 la 2,70.

Cercetările din ultimii ani s-au orientat în obținerea unui suport cu pori mari de diametrul 200—600 Å, suprafața specifică de 200—500 m^2/g și volumul de pori de 2—3,5 cm^3/g, [42—45].

Cu acești suporți cu porozitate ridicată se obțin catalizatori de crom care în reacția de polimerizare a etilenei conduc la polimeri cu masă moleculară relativ joasă și indice de fluiditate ridicat [46, 47].

În acest caz, după părerea unor autori, nu este necesar să se introducă hidrogen ca regulator de masă moleculară care duce în același timp la scăderea activității acestor catalizatori [48].

Masa moleculară a polimerilor formați în prezența catalizatorilor de crom este în funcție de temperatura la care are loc activarea acestora [49]. Cînd catalizatorul se activează la temperaturi ridicate de 650—800°C se obțin polimeri cu greutate moleculară mai mică, în timp ce activarea la temperaturi de 450—600°C duce la creșterea greutății moleculare a polimerului.

În procesul de activare are loc pe de o parte înlăturarea apei adsorbite și chemisorbite și pe de altă parte are loc o interacțiune între CrO_3 și suport cu formarea centrilor activi pe suprafața catalizatorilor [50].

În cercetările sale Hogan a ajuns la concluzia că reacția dintre anhidrida cromică și suportul de silice duce la formarea unui cromat pe suprafața suportului [51]. Tratamentul termic al catalizatorului duce la îndepărtarea apei formate și stabilizarea cromatului format [52]. Formarea unui catalizator cu activitate ridicată impune stabilirea unui echilibru între îndepărtarea apei și menținerea cromului în stare hexavalentă.

Utilizarea aerului sau a oxigenului în timpul activării previne descompunerea cromului hexavalent în timpul tratamentului termic.

Procesul de activare a catalizatorilor de crom poate fi influențat de următorii parametrii: temperatura, viteza de încălzire, durata tratamentului termic, compoziția și viteza gazului folosit la activare [50]. Se consideră că temperatura de activare influențează direct activitatea catalizatorilor datorită reacției care are loc între anhidrida cromică și suport.

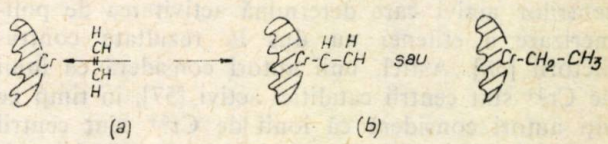
Hogan și colaboratorii [53] au stabilit pentru catalizatorii de crom că temperatura optimă de activare este de 550°C la o durată de 4—6 ore. Catalizatorii activați la temperatura de 300°C prezintă o activitate scăzută în reacția de polimerizare. Creșterea temperaturii între 300 și 500°C duce la mărirea activității, după care o creștere ulterioară nu influențează semnificativ activitatea acestor catalizatori.

Din studiul influenței vitezei de încălzire a catalizatorului în timpul procesului de activare unii autori [54] au găsit viteza optimă de încălzire de 90°C/h, pentru a se ajunge la temperatura de activare de 550°C. În contradicție cu aceste rezultate S p i t z și colaboratorii [50] au arătat că viteza de încălzire nu este un factor important în procesul de activare.

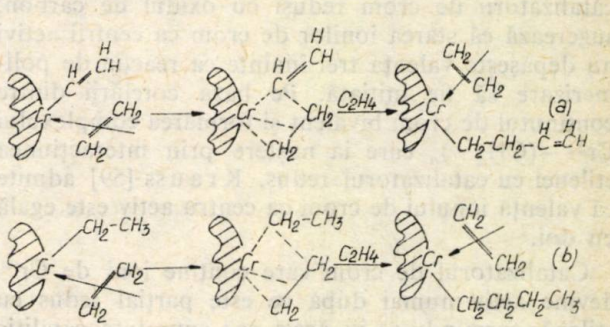
1.1. *Mecanismul reacției de polimerizare a etilenei pe catalizatori de crom pe suport.*

Catalizatorii de crom pe suport după faza de activare conțin atomi de crom hexavalent cu formarea legăturii Cr—O—Si care fixează cromul de suprafața catalizatorilor [51]. În contact cu etilena are loc o reacție de oxidoreducere specifică ionului Cr^{++} [29, 51, 55]. Compușii organici rezultați sînt ușor înlocuiți de pe suprafața cromului de către etilena în exces și de către complecșii Cr—etilenă formați.

Reacția de inițiere implică interacțiunea etilenei cu cromul prin coordinare cu formarea:



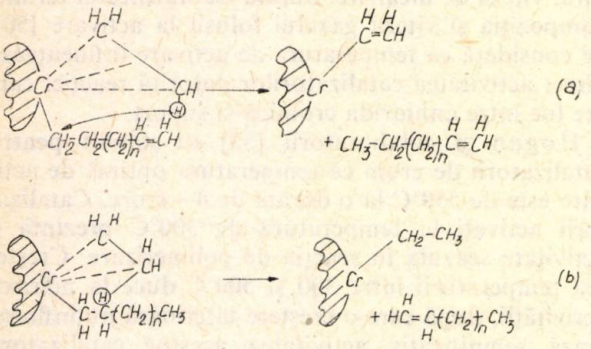
Creșterea catenei de polimer pentru ambele tipuri de coordinație (a) și (b) are loc prin mecanismul anionic coordinativ:



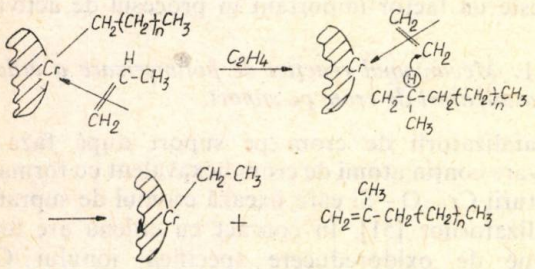
În ambele cazuri (a și b) polimerul va continua să crească prin inserția de monomer. Catena polimerului (a) va conține o grupă terminală $-CH=CH_2$, în

timp ce catena polimerului (b) va conține o grupă terminală $-CH_2-CH_3$.

Întreruperea creșterii lanțului de polimer se produce prin transferul ionului de hidrură:



Adăugarea unei α-olefine în timpul polimerizării etilenei duce la obținerea unui polimer cu greutate moleculară mai mică, ca urmare a reacției de transfer de catenă cu formarea grupelor vinil nesaturate:



În ultimii 25 de ani au apărut numeroase lucrări științifice referitoare la natura centrilor activi de pe suprafața catalizatorilor de crom pe suport de silice și silice-alumină. Cercetările referitoare la natura centrilor activi care determină activitatea de polimerizare a etilenei au dus la rezultate contradictorii [56]. Astfel, unii autori consideră că ionii de Cr^{3+} sînt centrii catalitici activi [57], în timp ce alți autori consideră că ionii de Cr^{5+} sînt centrii catalitici activi, găsind o corelare bună între intensitatea semnalului Cr^{5+} cu randamentul de polimer format [30].

Ermakov și colaboratorii [58] care studiază catalizatorii de crom reduși cu oxidul de carbon, sugerează că starea ionilor de crom ca centrii activi nu depășește valența trei înainte ca reacția de polimerizare să fie inițiată. Pe baza corelării dintre conținutul de crom bivalent și formarea complexului $Cr^{2+}-(CH_2-)_n$ care ia naștere prin interacțiunea etilenei cu catalizatorul redus, Krauss [59] admite că valența ionului de crom ca centru activ este egală cu doi.

Catalizatorul de crom care conține ioni de Cr^{6+} devine activ numai după ce este parțial redus cu etilenă, formîndu-se în acest caz suprafața catalitic activă a acestui tip de catalizator [26]. Se presupune că reducerea ionilor de Cr^{6+} se face la ionii de Cr^{3+}, obținîndu-se un complex care conține atomi de Cr^{6+} și Cr^{3+} [29].

2. Modificarea catalizatorului de crom pe suport prin adaos de fluor și titan

Proprietățile polimerului obținut prin polimerizarea etilenei în prezența catalizatorilor de crom pot fi influențate atît de condițiile de proces, cît și de sistemul catalitic folosit.

În vederea perfecționării catalizatorului de crom pe suport, încă din anul 1956 s-a introdus fluor în compoziția acestuia [60].

Introducerea fluorului în compoziția catalizatorilor de crom pe suport se face prin tratarea acestora cu acid fluorhidric [60, 61], hexafluorosilicat de amoniu [62, 63], fluorură de amoniu [19], fluorură de cromil [64] și fluorură de aluminiu [65].

Proprietățile polietilenei pot fi îmbunătățite și prin introducere de titan în compoziția catalizatorului de crom pe suport. Un adaos de 2—6% titan duce la creșterea indicelui de fluiditate [66—70] și la mărirea rezistenței la fisurare a polietilenei obținute [71].

Pentru creșterea activității catalizatorilor pe suport și îmbunătățirea caracteristicilor polimerului obținut s-au introdus în compoziția acestor catalizatori atît fluor cît și titan. Prin tratarea cu alcoolat de titan și hexafluorotitanat de amoniu s-au obținut catalizatori care conțin 0,1—1,5% fluor și 2—6% titan [72]. Catalizatori de crom pe suport cu adaosuri de titan și fluor s-au obținut și prin tratare cu acetilacetonat de titan și hexafluorosilicat de amoniu.

După activarea acestor catalizatori în curent de aer uscat la temperatura de 500°C timp de 5 ore s-au obținut catalizatori cu un conținut de 2,5—6% titan și 0,5—2,5% fluor [73, 74].

Combinațiile de titan cele mai folosite în prepararea acestui tip de catalizatori sînt: tetraclorura de titan, tetraisopropoxid și tetrabutoxid de titan, iar dintre compușii fluorului se menționează hexafluorosilicat de amoniu, tetrafluoroborat de amoniu și hexafluorotitanat de amoniu.

Utilizînd acești catalizatori de crom pe suport cu adaos de fluor și titan se obțin cu ușurință copolimerii etilenei cu hidrocarburi nesaturate C_3-C_6 cu densitate de 0,900—0,940 [4].

Catalizatorii de crom pe suport modificați cu titan și fluor prezintă o activitate ridicată în reacția de polimerizare a etilenei. Prin polimerizarea etilenei în fază gazoasă în condiții de fluidizare la temperatura de 85—90°C și presiunea de 19 atm. în prezență de 5,5% C_4H_8 se obține o productivitate de 7000—14 000 g/g cat./h. În aceste condiții nu este necesară operația de îndepărtare a catalizatorului din polimer, conținutul de crom fiind mai mic de 10 p.p.m.

3. Sisteme catalitice formate din catalizatori de crom pe suport și compuși organometalici

Catalizatorii de crom pe suport de silice sau silice-alumină folosiți în procesul de polimerizare a etilenei în suspensie duc la polimeri cu densitate înaltă, masă moleculară mare și indice de fluiditate redus, care în unele cazuri se prelucrează cu greutate.

Pe această linie s-au efectuat cercetări pentru perfecționarea catalizatorilor de crom pe suport prin asocierea acestora cu compuși organometalici în scopul creșterii activității noului sistem catalitic pe de o parte și a reglării masei moleculare a polimerului obținut pe de altă parte.

Prin folosirea unui sistem catalitic format dintr-un catalizator de crom pe suport de silice și dintr-un compus organic al aluminiului cu structura R_2AlOR (R-radical alchil) se obține o polietilenă cu densitate de 0,940—0,950 [75, 76].

În prezența unui sistem catalitic format din trei componente: catalizator de crom depus pe silice-trietilbor-etoxidietilaluminiu, polimerizarea etilenei în suspensie la temperatura de 65—110°C și presiunea de 7—49 atm. cu adaos de comonomer (hexenă), conduce la un polimer cu densitatea 0,938—0,952 g/cm³. Activitatea sistemului catalitic folosit este de 3000—4000 g/g catalizator, iar polimerul obținut are o largă distribuție a masei moleculare [77].

Polietilenă cu distribuție largă a masei moleculare se obține și în cazul folosirii unui sistem catalitic format dintr-un catalizator de crom pe suport și un compus organic cu catenă lungă [78].

Modificarea indicelui de fluiditate al polietilenei se realizează cu ușurință prin utilizarea unor sisteme catalitice formate din catalizatori de crom pe suport și compuși organici ai aluminiului și borului [79—81].

4. Catalizatori pe bază de compuși organici ai cromului pe suport

Catalizatorii cu activitate ridicată pentru polimerizarea etilenei la presiune scăzută au fost obținuți de firma Union Carbide [12, 82] prin depunerea unor compuși organici ai cromului pe diferiți suporți cu suprafață specifică mare.

Cei mai cunoscuți compuși organici ai cromului care s-au depus pe suport sînt: π-ciclopentadienil-crom (cromocen), π-aril-crom, π-alil-crom și trifenil-sililcromați.

În timpul preparării catalizatorilor pe bază de compuși organici ai cromului pe suport are loc o interacțiune dintre grupele hidroxil ale suportului și compușii organometalici cu formarea centrilor catalitici activi.

Compoziția compusului de suprafață pentru acești catalizatori este determinată de temperatura de deshidratare a suportului care determină numărul de grupe reactive formate.

Productivitățile acestor catalizatori (100—1000 kg/ g crom) sînt atît de mari încît nu este necesară îndepărtarea lor din polimerii obținuți [13]. Catalizatorii formați prin depunerea compușilor organici ai cromului pe suport au fost folosiți la polimerizarea etilenei după toate cele trei procedee de polimerizare: în soluție, suspensie și în fază gazoasă.

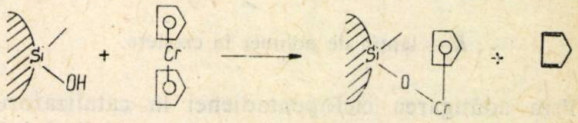
Activitatea acestor catalizatori variază în următoarea ordine [13, 82]:

cromocen/silice > cromocen/silice-alumină > bis (aril)-crom/silice-alumină ≃ alil-crom/silice.

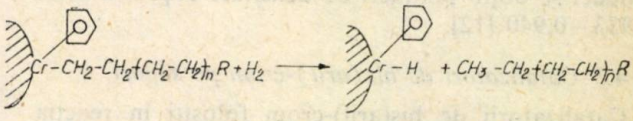
4.1. *Catalizatori de bis(ciclopentadienil)-crom pe suport*

Cromocenul sau bis(ciclopentadienil)-crom depus pe suport cu suprafață specifică mare duce la formarea unui catalizator foarte activ pentru polimerizarea etilenei [13].

Prin reacția dintre cromocen și grupele hidroxil de pe suprafața silicei se formează o nouă specie de crom bivalent (ligand) cu punere în libertate a unei molecule de ciclopentadienă.



În acest caz se admite că polimerizarea etilenei are loc printr-un mecanism anionic coordinativ. În prezența hidrogenului are loc un transfer de catenă cu reglarea greutății moleculare [9]:



Activitatea acestui catalizator crește cu temperatura de deshidratare a silicei, cu conținutul de crom și cu presiunea de reacție a etilenei [83].

Prin înlocuirea suportului de silice cu un suport de silice-alumină (13% Al_2O_3) se obține un catalizator de cromocen pe suport cu activitate mai scăzută în reacția de polimerizare a etilenei [82]. De asemenea, prin folosirea suportului de silice-alumină se obțin polimeri cu greutăți moleculare mai mari și cu indici de fluiditate mai mici decît în cazul cînd se folosește un suport de silice.

În general, polimerii obținuți în prezența catalizatorilor de cromocen pe suport au greutăți moleculare mari și o distribuție relativ restrînsă a greutății moleculare. Aceste proprietăți pot fi ameliorate prin folosirea unor modificatori la prepararea catalizatorilor de cromocen pe suport.

Astfel, prin modificarea acestor catalizatori cu compuși ai silanului [8] sau cu amoniac [84, 85] s-au obținut polimeri cu proprietăți îmbunătățite.

Polimerii obținuți în prezența catalizatorilor de cromocen pe suport se caracterizează prin densitate înaltă de 0,950—0,960 g/cm³. Chiar prin folosirea unui comonomer în reacția de polimerizare a etilenei nu se pot obține polimeri cu densități mai mici de 0,945 g/cm³ [4].

4.2. *Catalizatori de bis(indenil)-crom și bis(fluorenil)-crom pe suport.*

Catalizatorii de bis(indenil)-crom și bis(fluorenil)-crom pe suport sînt catalizatori activi pentru polimerizarea etilenei și prezintă o stabilitate termică mai mare decît catalizatorii de bis(ciclopentadienil)-crom [12, 86].

Acești catalizatori se folosesc în prezența hidrogenului sau a ciclopentadienei la polimerizarea etilenei permițînd obținerea de polimeri cu indici de fluiditate variabili.

Centrii activi ai catalizatorului de bis(indenil)-crom și bis(fluorenil)-crom pe suport de silice conțin un ligand indenil sau fluorenil legat de un ion de crom bivalent [86]:

R — lanțul de polimer în creștere.

Prin adăugarea ciclopentadienei la catalizatorul de indenil pe suport are loc o creștere a indicelui de fluiditate a polietilenei.

Polimerii obținuți în prezența acestor catalizatori au densitate de 0,945—0,970.

Prin introducerea unui comonomer (propilenă) sau a hidrogenului în reacția de polimerizare a etilenei se obțin polimeri cu densitate cuprinsă între 0,933—0,940 [12].

4.3 *Catalizatori de bis(aril)-crom pe suport*

Catalizatorii de bis(aril)-crom folosiți în reacția de polimerizare a olefinelor prezintă o activitate scăzută [87]. Prin depunerea acestor compuși pe suporți de silice și silice-alumină se obțin catalizatori activi [88]. Dintre catalizatorii de bis(aril)-crom depuși pe suport folosiți în reacția de polimerizare a etilenei se cunosc: bis(benzen)-crom, bis(toluen)-crom, bis(*o*-xilen)-crom și bis(cumen)-crom.

Polimerii obținuți în prezența acestor catalizatori au greutăți moleculare ridicate, iar utilizarea hidrogenului ca agent de transfer de lanț nu modifică sensibil caracteristicile polimerului [13].

Prin adăugarea ciclopentadienei la catalizatorii de bis(cumen)-crom se mărește acțiunea hidrogenului ca agent de transfer de lanț, specifică catalizatorului de cromocen pe suport și se obțin polimeri cu indici de fluiditate măriți și cu densitate cuprinsă între 0,943—0,956 g/cm^3 [88].

4.4. *Catalizatori de π-alil-crom pe suport*

Prin depunerea compușilor de alil-crom pe suport de silice sau silice-alumină se obțin catalizatori cu activitate ridicată pentru polimerizarea etilenei. Stabilitatea termică scăzută a tris(alil)-crom cît și măsurătorile polarografice de valență au arătat trecerea tris(alil)-crom (III) în bis(alil)-crom (II).

Activitatea catalizatorilor de alil-crom pe suport în reacția de polimerizare a etilenei este determinată de conținutul de crom bivalent al catalizatorilor [13, 82].

Catalizatorii cu activitate ridicată se obțin prin depunerea compușilor de alil-crom pe suporți cu suprafață specifică mare, în care cel puțin o parte din crom se află în stare de oxidare doi [10, 11].

La depunerea compușilor de alil-crom pe suport are loc un proces de chemosorbție cu punere în libertate a unei molecule de propilenă.

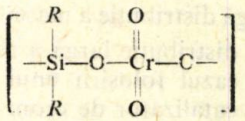
Productivitatea catalizatorului de alil-crom pe suport depinde de natura suportului, de temperatura de activare a acestuia, de condițiile de preparare a catalizatorului și condițiile în care are loc procesul de polimerizare.

În funcție de temperatura de activare a suportului are loc obținerea de polimeri sau oligomeri ai etilenei. Astfel, cînd suportul este activat la temperaturi mai mici de 400°C se formează polimeri, iar cînd temperatura de activare a suportului este mai mare de 500°C se formează oligomeri ai etilenei.

În prezența acestor catalizatori se pot obține cu ușurință copolimeri ai etilenei cu α-olefine, permițînd dirijarea pe această cale a densității polimerului. Modificarea densității polimerului se poate face și prin variația temperaturii de polimerizare.

4.5. *Catalizatori de bis-trifenilsililcromați pe suport*

Compușii de sililcromați sînt caracterizați prin prezența unei structuri de tipul:



unde *R* este un radical alchil sau aril cu 1—14 atomi de carbon și cromul se află în starea de valență șase [89].

Dintre acești compuși se preferă arilsililcromații datorită stabilității lor termice mai mari.

Polietilena obținută în prezența acestor catalizatori are cristalinitate și densitate înaltă, dar prin adaosul unui comonomer are loc micșorarea cristalinității și densității copolimerului obținut [6, 89].

Acești catalizatori pot fi folosiți și în cazul polimerizării etilenei în fază gazoasă în condiții de fluidizare [6].

Proprietățile polimerului obținut pot fi controlate de natura suportului folosit la prepararea catalizatorului, de temperatura de reacție și adaosul de comonomeri sau hidrogen [90].

5. Concluzii

În vederea reducerii consumului de energie, cercetările din ultimii ani au fost orientate în direcția obținerii polietilenei de joasă densitate la presiune scăzută. Mari firme producătoare de polietilenă au reușit să obțină polimeri de joasă densitate prin descoperirea de noi sisteme catalitice pe bază de crom cu activitate înaltă. Prin utilizarea acestor catalizatori și prin adaos de comonomer s-a obținut polietilenă de joasă densitate la presiune scăzută.

Bibliografie

1. *** Plast. Mod. Elast., 29, 1977, p. 79.
2. *** Chem. Eng., 85, 1978, p. 25.
3. *** Hydrocarbon Processing, 56, 1977, p. 21.
4. LEVINE, J., ISAC, KAROL FREDERICK J., Brevet SUA, 4. 011. 382 8 martie 1978.
5. *** Petroleum Times, 25 nov. 1977, p. 8.
6. MILLER, ADAM ROY, Union Carbide Corp., Brevet Anglia, 1248952. 6 oct. 1971.
7. KARAPINKA, GEORGE LEO, Union Carbide Corp., Brevet S.U.A., 3709853, 9 ian. 1973.
8. JOHNSON, ROBERT N., Union Carbide Corp., Brevet SUA, 3687920, 29 august 1972.
9. KARAPINKA, GEORGE LEO, Union Carbide Corp. ,Brevet SUA 3709853, 9 ian. 1973.

10. JOHNSON, ROBERT N., Union Carbide Corp. Brevet SUA, 4054538 18 oct. 1977.
11. *** Union Carbide Corp. Brevet Franța, 2 026371, 1970.
12. KAROL, FREDERICK J., Union Carbide Corp., Brevet SUA, 4015059, 29 martie 1977.
13. KAROL, FREDERICK J., Union Carbide Corp. Organometallic Polymers, 1978, p. 135.
14. *** Hydrocarbon Processing, **56**, nr. 6, 1979, p. 56-A.
15. *** Canadian Chem. Process., **62**, 1978, p. 24.
16. ZAHAROV, V. A., ERMAKOV, Iu. I., Kinetika i Kataliz, **8**, 1967, p. 1390.
17. EDEN, C., FEILCHENFELD, F., HAAS V., J. Catalysis, 9, 1967, p. 367.
18. *** Brevet Belgia 651.644, 10 febr. 1965.
19. WITT, DONALD R., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3239498 1966.
20. HAEGHEN, V., Phillips Petroleum Co., Brevet Belgia, 551211, 22 martie 1957.
21. LYNCH, THOMAS J., Gulf Research Develop. Co,. Brevet SUA, 4042769, 16 august 1977.
22. CLARK, A., FINCH, J. N. și ASHE, B. H., Proc. Int. Congr. Catal. 1965, p. 1010.
23. GUREVICI, V. R., ARUTIUNOVA, K. M., LAGHERNAIA, I. A. Kinetika i Kataliz, **4**, 1968, p. 946.
24. SPITZ, R., J. (Gatalysis, **3**, 1974, p. 345.
25. HOGAN, J. P., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3.362946, 9 ian. 1968.
26. MIESSEROV, K. G., J. Polym. Sci., Part. A-1, **4**, 1966, p. 3047.
27. ZAHAROV, V. A., ERMAKOV, Iu. I. J. Polym. Sci. Part. A-1, **9**, 1971, p. 3129.
28. ERMAKOV, Iu. I., IVANOV, L. P., Kinetika i Kataliz., 9, 1968, p. 352
29. MIESSEROV, K. G., J. Catalysis, **22**, 1971, p. 340.
30. VOEVODSKII, V. V., Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd. Amsterdam. 1964 (1), p. 88.
31. *** Chem. Eng., 1960, p. 110.
31. ALBRIGHT, LYLE F., Chem. Eng. 1967, p. 169.
33. AYSCOUGH, P. B., EDEN, C., STEINER, J. Catalysis, 4, 1965, p. 278
34. BJORSAN, GEIR, Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3365439 23 ian. 1968.
35. HOGAN, J. P., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3.939, 139, 17 feber 1976.
36. TOPICEVA, K. V., Plast. Massi, **5**, 1966, p. 11.
37. ZULIFUGAROV, Z. G., ZULIFUGAROVA, L. S., Azerb. Him. J., **2**, 1960. p. 107.
38. HOGAN, J. P., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3281405, oct. 1966.
39. ERMAKOV, Iu. I., Brevet URSS, 306860, 21 iunie 1971.
40. NEIMARK, J. B., Uspehi Himi, **25**, 1956, p. 748.
41. HOGAN, J. P., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3225023, 21 dec. 1965.
42. HAEGHEN, V., Phillips Petroleum Co., Brevet Belgia 741437, 8 mai 1970.
43. *** Lavoix. Cabinet, Brevet Franța, 2015128. 24 aprilie 1970.
44. *** Lavoix, Cabinet, Brevet Franța, 2015130, 24 aprilie 1970.
45. WITT, DONALD, R., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3974101, 10 aug. 1976.
46. ABOUTBOUL, HENRI A., KIRCH W., National Petro Chemicals, Brevet SUA, 3978002, 31 aug. 1976.
47. *** BASF, Brevet Franța 2303027, 10 oct. 1976.
48. LYNCH, THOMAS J., Gulf Research Develop. Co., Brevet SUA, 4042769, 16 aug. 1977.
49. CLARK, A., HOGAN, J. P., I.E.C., **48**, 7, 1956, p. 1152.
50. SPITZ, R., VULLAUME, G., J. Macromol. Sci. Chem., A_8. 1, 1972, p. 153.
51. HOGAN, J. P., J. Polym. Sci., Part. A-1. 8, 1970, p. 2637.
52. GUYOT, A., CHARCOSSET, H., J. Macromol. Sci, Chem. A **2**, 1968 , p. 135.
53. HOGAN, J. P., BANKS, R. L., Brevet Belgia 530617, 1955.
54. MATSUDA T., ONO, Y., J. Polym. Sci. Part. A-1, **4**, 1966, p. 730.
55. MIESSEROV K. G., J. Polym. Sci, Part A-1, **4**, 1966, p. 3047.
56. GUYOT, A,, DANIEL, J., J. Polym. Sci., A 1. 4, 1963, p. 2989 J. Catalysis, **39**, 1975, p. 363.
57. TURLIER P., DURRIEU M., și GUYOT A., J. Catalysis, **9**, 1967, p. 295.
58. ERMAKOV, Iu. I., ZAHAROV, V. A., Kinetika i Kataliz, 11, 1970, p. 517.
59. KARUSS, H. L., J. Anorg. Allg. Chem., 392, 1972, p. 258.
60. HAEGHEN, V., Phillips Petroleum Co., Brevet Belgia, 551914, 19 aprilie 1957.
61. DYE, R. F., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3023203, 23 febr. 1962.
62. GENTILES, R. P., HILL, T., Brevet Anglia, 1053975, 4 ian 1967
63. CRAYEN, W. J., Brevet SUA, 3322691, 31 mai 1967.
64. GEVERS, M. M., Soc. Edison-Sett. Chimico, Brevet Belgia, 6. 51644, 10 feb. 1965.
65. ARUTIUNOVA, K. M., GUREVICI, V. R., Brevet URSS 215203, 26 mai 1970.
66. HOGAN, J. P., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 3622521, 23 nov. 1971.
67. CRUMP, R. A., B. P. Chemicals International Limited London, Brevet Anglia, 1415648, 26 nov. 1975.
68. WITT, DONALD R., Phillips Petroleum Co., Brevet S U A, 3950316 13 aprilie 1976.
69. GOLDIE, Brain Peter Forsyth, B. P. Chimicals International Ltd., London, Brevet RFG, 2509479, 11 sept. 1975.
70. WITT, DONALD R., Phillips Petroleum Co., Brevet RFG 2422064 13 nov. 1975.
71. HOGAN, J. P., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA, 4053436, 11 oct. 1977.
72. MALVAULT, Cabinet, B. P. Chemicals International Limited, Brevet Franța 2194729, 1 martie 1974.
73. CHALFONT, G. R., CRUMP, R. A., B. P. Chemicals International Ltd, Brevet Anglia 1415647, 26 nov. 1975.
74. CHALFONT, G. R., CRUMP, R. A., B. P. Chemicals International Limited, Brevet Anglia 1415649, 26 nov. 1975.
75. CASALONGA, A., Mitsubishi Chemical Industries Limited, Brevet Franța 2009345, 10 ian. 1970.
76. YAMAGUCHI, K., Mitsubishi Chemical Industries Limited, Brevet RFG 1926346, 23 mai 1969.
77. WITT, DONALD R., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA 3947433, 30 martie 1976.
78. *** Shell Internationale Reserch Maatschappij B. V., Brevet Franța 2177853, 9 nov. 1973.
79. *** Phillips Petroleum Co., Brevet Franța 2020287, 10 iulie 1970.
80. REKERS, L. J. KATZEN, S. J., National Petro Chemicals Co., Brevet SUA, 3984351, 5 oct. 1976.
81. REKERS, L. J., KATZEN, S. J., National Petro Chemicals Corp., Brevet SUA, 4049896, 20 sept. 1977.
82. KAROL, FREDERICK J., JOHNSON, ROBERT N., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **13**, 1975, p. 1607.
83. KAROL, FREDERICK J., KARAPINKA, GEORGE L., J. Polym. Sci. Part. A-1, **10**, 1972, p. 2621.
84. KAROL, FREDERICK J., Union Carbide Co., Brevet RFG 2408153, , 21 august 1975.
85. *** Union Carbide Co., Brevet Franța 2262048, 19 sept. 1975.
86. KAROL, FREDERICK J., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit. **16**, 1978, p. 771.
87. WALKER, DARREL W., Phillips Petroleum Co., Brevet SUA 3157712, 17 nov. 1964.
88. *** Union Carbide Co., Brevet Franța 2048906, 19 martie 1971.
89. BAKER, LEONARD M., Union Carbide Co., Brevet SUA, 3324101, 6 iunie 1967.
90. CARRICK, WAYNE L., TURBETT, ROBERT J., KAROL, FREDERICK J., J. Polym. Sci., Part. A-1, **20**, 1972, p. 2609.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚNERE A PIGMENȚILOR COLORAȚI DE CADMIU

Brevet R.S.R. nr. 69663

Invenția se referă la un procedeu de obținere a pigmenților oranj, roșii și bordo de cadmiu.

Procedeul constă în calcinarea succesivă a unui amestec omogen format din seleniu cu o granulație de 0,5 mm și sulfură de cadmiu în raport 0,16 — 0,36: 1, la temperaturi cuprinse între 450°C și 650°C, timp de 5 — 35 min.

Procedeul de obținere a pigmenților colorați de cadmiu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— se obține un produs cu proprietăți fizice superioare și cu randament superior;

— se reduce consumul de energie electrică și de apă de spălare.

Dosar nr. 91970
Data înregistrării: 28.10.1977
Data publicării: 25.04.1979
Int. Cl.[2]: C 01 G 11/00
C 09 C 1/12
Titular: Întreprinderea chimică-Dudești.

LETIȚIA TOPOR
IVONA MOLDOVEANU
EUGENIA IVANA

Disproporționarea oxidului de carbon în prezența unui catalizator cu nichel

C.Z. 546.262.31; 541.128

S-a studiat reacția de disproporționare a CO pe catalizatorul de nichel NC-2S în scopul stabilirii posibilității formării negrului de fum pe catalizator prin această reacție. Folosind CO pur, reacția Boudouard practic nu are loc. În domeniul concentrațiilor mari de CO, diagrama Ni-O-C indică posibilitatea formării Ni_3C care poate împiedica desfășurarea reacției Boudouard. Studiind echilibrul reacției Boudouard de la dreapta la stînga, valorile experimentale ale constantei de echilibru obținute la diferite temperaturi sînt în concordanță cu cele teoretice.

A study of CO disproportionation in the Boudouard reaction using the NC-2S nickel catalysts has been carried out to establish the possibility of carbon formation on the catalyst by this reaction. Using pure CO the Boudouard reaction does not practically occur. In the high CO concentration range, Ni—O—C diagram indicates the possibility of Ni_3C formation which can check the Boudouard reaction. Studying the Boudouard reaction equilibrium from right to left, the experimental values of the equilibrium constant obtained at different temperatures are in agreement with the theoretical ones.

Рассмотрена реакция диспропорционирования CO на никелевом катализаторе NC-25 для установления возможности образования в этой реакции сажи на катализаторе. При использовании чистого CO, реакция Будуара. практически не протекает. В области больших концентраций CO, диаграмма Ni—O—C указывает на возможность образования Ni_3C, способного предотвратить реакцию Будуара. Рассматривая право-левое равновесие реакции Будуара, получена согласие между экспериментальными и теоретическими значениями постоянной равновесия при разных температурах.

Reacția Boudouard de disproporționare a oxidului de carbon în prezența Ni metalic (pudră, placă sau monocristale) a constituit în ultimii ani, obiectul multor studii, datorită importanței industriale pe care o prezintă această reacție. Compusul activ care catalizează această reacție nu a fost stabilit, fiind considerat de unii cercetători metalul pur [1—5], iar de alții, oxidul sau carbura acestuia [6].

Un număr mai redus de cercetări a fost consacrat studiului reacției Boudouard în prezența catalizatorilor de nichel [7], deși aceasta prezintă un interes practic deosebit. Performanța catalizatorilor de Ni la reformarea hidrocarburilor cu vapori de apă este influențată de prezența negrului de fum, care poate rezulta din mai multe reacții, printre care și aceea de disproporționare a oxidului de carbon:

$$2CO = C + CO_2 \qquad \Delta H_{298} = -40{,}80 \text{ kcal/mol.} \qquad (1)$$

Scopul studiului a fost de a stabili dacă reacția de disproporționare a oxidului de carbon ajunge la echilibru în prezența catalizatorului cu nichel NC—2S, produs de Combinatul de îngrășăminte chimice-Craiova, cu alte cuvinte posibilitatea de formare a negrului de fum în prezența acestui catalizator.

Ing. LETIȚIA TOPOR, ing. IVONA MOLDOVEANU și ing. EUGENIA IVANA, ICECHIM, Centrul de chimie fizică, București.

1. Instalația experimentală și modul de lucru

Instalația experimentală era compusă din două părți:

a) reactorul cu sistemul de încălzire și menținere constantă a temperaturii;

b) sistemele de purificare, uscare, măsurare, termostatare a gazelor de intrare în reactor și a produselor de reacție.

Reactorul a fost confecționat dintr-un tub de cuarț cu diametrul interior de 17 mm și lungimea de 500 mm. Partea superioară era prevăzută cu un șlif pentru introducerea celulei de reacție propriu-zise, construită dintr-un tub de cuarț cu diametrul interior de 11 mm, în care se găsea stratul de catalizator de 45 mm înălțime. S-a utilizat fracția granulometrică cuprinsă între 1,5 și 2,5 mm din catalizatorul NC—2S sfărîmat și sortat. Creșterea în greutate, datorită formării negrului de fum pe catalizator, se stabilea după

răcirea celulei în curent de argon şi cîntărirea acesteia. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu Pt—Pt(Rh) şi menţinută constant cu o precizie de ±1°C, cu ajutorul unui termoregulator proporţional. Oxidul de carbon utilizat a fost preparat din acid formic şi acid sulfuric (la 70°C), purificat prin barbotare într-o soluţie de KOH 30% şi apoi uscat. Metanul, bioxidul de carbon şi argonul îmbuteliate au fost purificate şi uscate înainte de introducerea în reactor.

Catalizatorul a fost redus în prealabil cu oxid de carbon şi hidrogen, gaze rezultate din reacţia de conversie a metanului cu bioxid de carbon. Reducerea a fost efectuată timp de 2 h 30' la 950°C, cu un raport $CO_2/CH_4>1$.

Echilibrul reacţiei de disproporţionare a bioxidului de carbon a fost studiat în două moduri: folosind ca reactant oxidul de carbon pur şi gazificînd cu bioxid de carbon negrul de fum depus anterior.

Produsele de reacţie au fost analizate cu un cromatograf Willy-Giede.

2. Rezultate şi discuţii

Studiul reacţiei Boudouard utilizînd ca reactant oxidul de carbon pur s-a efectuat măsurînd debitul de intrare şi cel de ieşire al gazului din reactor (l/h) şi cantitatea de negru de fum depusă (g/h) la 850, 700, 600 şi 500°C. Compoziţia produselor de reacţie s-a determinat cromatografic. În tabelul 1 sînt prezentate, pentru diferite temperaturi, debitele medii de intrare ale oxidului de carbon, diferenţa dintre debitul de intrare şi cel de ieşire, concentraţia experimentală şi teoretică a bioxidului de carbon.

Concentraţia bioxidului de carbon obţinută experimental la diferite temperaturi este mult inferioară celei teoretice calculate cu ajutorul constantelor de echilibru [8]. Din concentraţia oxidului şi bioxidului de carbon determinată experimental s-au calculat

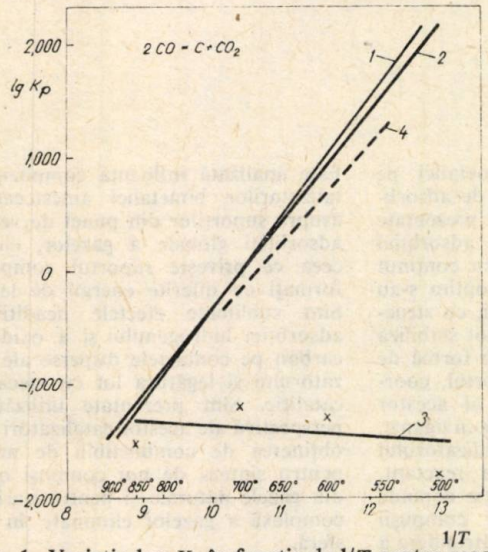


Fig. 1. Variaţia log K_p în funcţie de $1/T$ pentru reacţia de disproporţionare a CO:

1 — cu depunere de grafit [8]; *2* — cu depunere de cărbune amorf [8]; *3* — datele obţinute de autori pe catalizatorul NC-2S avînd ca reactant CO pur; *4* — datele experimentale [10] obţinute pe un catalizator de Ni cu suport de magneziu.

Tabelul 1

CONCENTRAŢIA CO_2 LA DIFERITE TEMPERATURI REZULTATĂ DIN DISPROPORŢIONAREA CO

T, °C	Debit mediu CO, l/h	Variaţia debitului de gaze, l/h	CO_2 în produse de reacţie	
			experimental, %	teoretic, % (grafit) [8]
850	4,0	0,11	3,0	4,5
700	4,7	0,15	5,2	36,0
600	4,7	0,12	5,0	73,7
500	8,1	0,05	1,8	93,9

constantele de echilibru la diferite temperaturi. Aplicînd metoda celor mai mici pătrate, s-a obţinut, pentru variaţia constantei de echilibru cu temperatura, următoarea expresie:

$$\log K_p = -\frac{406,89}{T} - 0,967 \qquad (2)$$

În figura 1 sînt reprezentate grafic valorile constantelor de echilibru deduse teoretic [8] (curbele *1* şi *2*) şi valorile experimentale obţinute de autori (curba *3*) în funcţie de $1/T$. Din figură rezultă că reacţia de disproporţionare a oxidului de carbon practic nu a avut loc.

La rezultate asemănătoare au ajuns şi alţi cercetători [5], determinînd viteza de formare a bioxidului de carbon din oxid de carbon pur la 878 K în prezenţa nichelului metalic sub formă de pudră.

Autorii menţionaţi au studiat diagrama nichel — oxigen — carbon, stabilind domeniul concentraţiei bioxidului de carbon în care, din punct de vedere termodinamic, se pot forma Ni_3C şi NiO. Acest domeniu corespunde concentraţiilor foarte mici sau zero de bioxid de carbon (deci mari de oxid de carbon) unde s-a observat, de fapt, şi stoparea reacţiei de disproporţionare a oxidului de carbon. Autorii menţionaţi au considerat că prezenţa carburii de nichel (Ni_3C) încetineşte desfăşurarea acestei reacţii.

Deoarece, în cazul utilizării unor cantităţi mari de bioxid de carbon, conform diagramei nichel — oxigen — carbon [5], este evitată formarea carburii de nichel, ne-am propus să studiem echilibrul reacţiei Boudouard de la dreapta la stînga (reacţia de gazificare a negrului de fum cu bioxid de carbon).

Negrul de fum s-a depus pe catalizator efectuînd reacţia de conversie a metanului cu bioxid de carbon la 900°C timp de 2 h, cu un raport $CH_4/CO_2 \approx 1$ [9]. Reacţia de gazificare a negrului de fum cu bioxid de carbon a fost studiată între 500 şi 900°C.

Compoziţia amestecului gazos rezultat din reacţie a fost determinată cromatografic din 3 în 3 min. Debitele de intrare ale bioxidului de carbon, cele de ieşire ale amestecului bioxid de carbon — oxid de carbon, compoziţia gazului de ieşire şi constantele de echilibru calculate pentru diferite temperaturi sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTELE DE ECHILIBRU ALE REACȚIEI DE GAZIFICARE A NEGRULUI DE FUM LA DIFERITE TEMPERATURI OBȚINUTE EXPERIMENTAL

T, °C	Debit intrare CO_2, l/h	Debit ieșire $CO_2 + CO$, l/h	Compoziția la echilibru		K_p exp., atm	log K_p exp.
			CO, %	CO_2, %		
900	5,37	10,59	97,90	2,10	45,9100	1,5281
800	5,37	10,00	85,71	14,29	5,1360	0,7209
700	4,86	7,06	58,00	42,00	0,8009	—0,2615
600	5,29	6,10	16,86	83,14	0,0341	—1,5682
500	4,73	4,93	2,23	97,77	0,0005	—3,0229

În figura 2 este redată variația log K_p în funcție de $1/T$ pentru reacția de gazificare a grafitului (*1*), a cărbunelui amorf (*2*), și a negrului de fum depus de autori pe catalizatorul NC-2S (*3*).

Din figură rezultă că reacția de gazificare a negrului de fum cu bioxid de carbon ajunge la echilibru. Valorile constantelor de echilibru determinate experimental sînt apropiate de cele teoretice, în special la temperaturi ridicate.

În concluzie, în domeniul concentrațiilor mari de CO, unde se poate forma Ni_3C, reacția de disproporționare a oxidului de carbon nu are loc.

Studiind reacția Boudouard de la dreapta la stînga, în condițiile în care Ni_3C nu se poate forma, se atinge echilibrul.

Împiedicarea desfășurării reacției de disproporționare a oxidului de carbon în cazul concentrațiilor mari ale acestuia a fost atribuită carburii de nichel, a cărei prezență însă nu a putut fi pusă în evidență în mod direct [10].

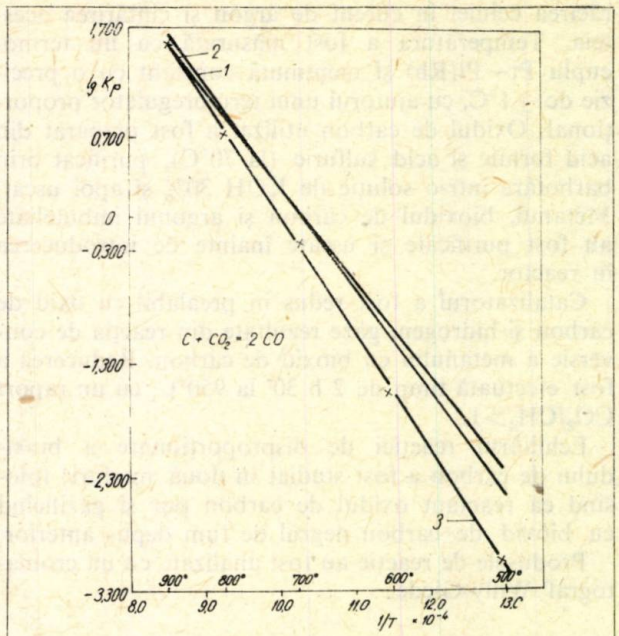


Fig. 2. Variația log K_p în funcție de $1/T$ pentru reacția de gazificare a C cu CO_2:

1 — cu consum de grafit [8]; *2* — cu consum de cărbune amorf [8]; *3* — datele obținute de autori pe catalizatorul NC—2S.

Bibliografie

1. MICHEL, A., BERNIER, R. și LECLERC, G., J. Chem. Phys., **47**, 1950, p. 270.
2. HOFER, L. J. E., STERLING, E. și MAC CARTNEY, J. T., J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 1153.
3. ESCOUBES, M. și EYRAND, CH, Bull. Soc. Chim. France., **4**, 1966, p. 1369
4. GREGG, S. J. și LEACH, H. F., J. Catal., **6**, 1966, p. 308.
5. AUDIER, M., RENAUD, M. și BONNETAIN, L., J. Chim. phys., **74, 3**, 1977 p. 295.
6. RENSHAW, G. R., ROSCOE, C. și WALKER, P. L., J. Catal., **22**, 1971, p. 394.
7. ROSTUP-NIELSEN, J. R., J. Catal., **27**, 1972, p. 343.
8. TRIPȘA, I., HĂTĂRĂSCU, O. și ROZOLINO, P. „Obținerea directă a fierului din minereu", Ed. tehnică, București, 1976, p. 51.
9. TOPOR, L., MOLDOVEANU, I. și IVANA, E., Rev. Chim. **29**, nr. 9, 1978, p. 825.
10. AUDIER, M., Thèse, Grenoble, 1974.

* * *

recenzie

N. M. POPOVA: Vlianie nositelia i structurî metallov na adsorbțiu gazov. **Influența suportului și a structurii metalelor asupra adsorbției gazelor**, Ed. Nauka Alma-Ata, 1980, 131 pag.

Interesul pentru catalizatorii metalici pe suport a crescut considerabil în ultima perioadă, datorită răspîndirii tot mai largi a acestor catalizatori în procesele de prelucrare a țițeiului și în petrochimie. Tendința actuală este de înlocuire a catalizatorilor cu un singur component, cu catalizatori cu doi sau mai mulți componenți, metale tranziționale. În monografie sînt analizate structura, construcția, proprietățile microcristalelor de metale și rolul suportului în geneza catalizatorilor cu conținut redus de metale, în stabilizarea și în modificarea naturii chimice a metalelor. Sînt îmbogățite datele experimentale privind adsorbția hidrogenului, a oxidului de carbon și a oxigenului pe catalizatori metalici pe suport, obținute prin metode de adsorbție și de termodesorbție. Sînt prezentate caracteristicile principale ale adsorbției acestor gaze pe catalizatori cu conținut redus de metale. Ca suport optim s-au propus săruri și oxizi metalici, cu structuri octa și tetraedrice, care pot stabiliza cantități reduse de metale sub formă de ioni cu valențe diferite. Raportul, coordinarea și nivelul energetic al acestor ioni determină înconjurarea lor cu liganzi. În etapa de obținere a catalizatorului suportul se comportă ca un reactant, de a cărui capacitate de reacție depinde atît viteza interacțiunii cu compușii metalici, cît și adîncimea de pătrundere a metalelor în volumul granulei de suport. În condițiile cele mai favorabile de geneză, care corespund unei creșteri rapide a nucleelor de cristalizare ale metalelor, are loc formarea pe suprafață a compușilor metalici poliocta și politetraedrici. Este analizată influența compoziției catalizatorilor bimetalici amestecați, atît asupra suporților din punct de vedere al adsorbției globale a gazelor, cît și în ceea ce privește raportul complecșilor formați cu diferite energii de legătură. Sînt subliniate efectele neaditive ale adsorbției hidrogenului și a oxidului de carbon pe contactele disperse ale catalizatorului și legătura lor cu mecanismul catalitic. Sînt prezentate utilizările de perspectivă ale acestor catalizatori pentru obținerea de combustibili de motoare, pentru sinteza de noi compuși organici din gazele naturale și pentru purificarea complexă a gazelor eliminate în atmosferă.

Prin bogatul material bibliografic lucrarea constituie un ghid prețios pentru cercetătorii științifici care lucrează în domeniul catalizei și al fabricării catalizatorilor.

I. BURICATU

ILIE SIMINICEANU
PETRE ROTARU
CONSTANTIN CALISTRU
LUMINIȚA UNGURU
ȘERBAN BLEJOIU
ILIE BUCUR

Macrocinetica procesului de conversie a oxidului de carbon pe catalizator oxidic fier—crom

II. Interpretarea datelor cinetice

C.Z. 546.262—31; 546.264—31

Se stabilesc principalele forme generale ale ecuației cinetice pentru procesul de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă pe catalizator oxidic fier-crom în cazul în care se desfășoară după modelul macrocinetic „transformare". Pentru corelarea datelor cinetice de laborator, obținute pe catalizatorul românesc, se alege o ecuație simplă cu două constante. Această ecuație este verificată în intervalul 340—420° C, iar energia de activare rezultată (28600 cal/mol) este comparabilă cu valorile raportate în literatură pentru catalizatori de acest tip.

The main general forms of the kinetic equation are established for the conversion of carbon oxide with steam on a Fr-Cr oxidic catalyst in the case in which it takes place according to the "transformation" macrokinetic model. For the correlation of the laboratory kinetic data obtained on the Romanian catalyst, a simple equation with two constants is selected. This equation is checked within 340—420°C range and the activation energy which resulted (28600 cal/mole) is comparable with the values reported in literature for the catalysts of this type.

В работе установлены главные общие виды кинетического уравнения для процесса конверсии окиси углерода с водянными парами на окисловом железо-хромовом катализаторе для случая макрокинетической модели « превращение ». Для коррелирования лабораторных кинетических данных, полученных на румынском катализаторе, используется простое уравнение с двумя постоянными. Это уравнение соблюдается в интервале 320—420°C, а соответствущая энергия активации (28600 кал/моль) согласуется с литературными значениями для данного типа катализаторов

În instalațiile actuale de obținere a amoniacului, oxidul de carbon din gazul brut de sinteză este îndepărtat prin conversie catalitică, cu vapori de apă, în două trepte. Prima treaptă are loc în prezența catalizatorului oxidic fier-crom, la temperaturi de 340—500°C. Cinetica acestui proces a fost studiată de un număr mare de cercetători, care au prezentat rezultatele sub formă de diagrame sau de ecuații cinetice [1]. Aceste ecuații au o valabilitate restrînsă la condițiile în care au fost stabilite. Aceste condiții includ parametrii tehnologici de lucru ai catalizatorului (temperatură, presiune, compoziția gazelor), natura și tehnologia proprie de obținere a acestuia. În această lucrare se stabilește ecuația cinetică a procesului de conversie a oxidului de carbon pe catalizatorul de fabricație românească, pe baza datelor experimentale prezentate în prima parte a lucrării [2].

Stabilirea ecuației cinetice necesită două etape importante: identificarea formei generale a ecuației de corelare a datelor și determinarea parametrilor cinetici [3, 4]. Pentru rezolvarea primei etape se analizează mai întîi formele generale ale ecuațiilor modelului macrocinetic de transformare în cazul proceselor catalitice eterogene, concretizate la procesul de conversie a oxidului de carbon pe baza datelor experimentale din literatură.

1. Forme generale și concrete ale ecuației cinetice

Conversia oxidului de carbon de înaltă temperatură este un proces chimic tip contact, definit stoichiometric prin ecuația caracteristică (1) și ecuația stoichiometrică (2) [1]:

$$[CO + H_2O + CO_2 + H_2 + A'']_g + [K]_S \rightarrow [CO_2 + H_2 + CO + H_2O + A'']\,g + [K]_S \quad (1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (2)$$

Datele experimentale s-au obținut asigurîndu-se condițiile de desfășurare a procesului după modelul macrocinetic de transformare, care include: adsorbția reactanților, reacția (2) și desorbția produselor, eliminîndu-se influența proceselor de transfer prin faza gazoasă și prin porii catalizatorului [2]. Forma ecuației acestui model complex se poate stabili prin metode teoretice, bazate pe mecanisme, sau prin metode

Ing. ILIE SIMINICEANU, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul politehnic, Iași, Facultatea de tehnologie chimică. Chim. PETRE ROTARU, Universitatea, Craiova Facultatea de fizică.
Ing. ȘERBAN BLEJOIU, Combinatul chimic Craiova, Chim. ILIE BUCUR, și ing. LUMINIȚA UNGURU, Centrul de cercetări pentru îngrășăminte chimice, Craiova.

empirice. Modelele teoretice fac apel la cinetica adsorbției pe suprafețe neomogene, la mecanismul redox al procesului global sau la alte mecanisme. Modelele empirice utilizează funcția putere din cinetica formală a reacțiilor omogene.

Ecuații bazate pe cinetica adsorbției pe suprafețe omogene

Considerînd valabilă izoterma de adsorbție a lui Langmuir, pentru fiecare component al fazei gazoase, Hougem și Watson [5] au stabilit o metodă de determinare a ecuațiilor cinetice în procesele de contact, numită din acest motiv metoda Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (L-H-H-W). Metoda L-H-H-W presupune, de asemenea, regim staționar și existența unui proces component mai lent, care poate fi: adsorbția reactanților, reacția pe suprafață sau desorbția produselor. Din acest motiv se poate obține un număr mare de ecuații cinetice, teoretice pentru același proces. Astfel, dacă se consideră determinantă reacția (2) dintre molecule de CO și H_2O adsorbite pe două centre vecine, se obține:

$$\bar{r} = \frac{k_1 \left(p_{CO}\, p_{H_2O} - K_p^{-1} \cdot p_{CO_2}\, p_{H_2} \right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{A''} p_{A''}\right)^2} \quad (3)$$

Dacă adsorbția oxidului de carbon este mai lentă, ecuația cinetică are forma:

$$\bar{r} = \frac{k_{aCO} \left(p_{CO} - K_p^{-1} p_{CO_2} p_{H_2} \cdot p_{H_2O}^{-1} \right)}{1 + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} \cdot K_p^{-1} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \cdot p_{H_2O}^{-1} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{A''} \cdot p_{A''}} \quad (4)$$

iar dacă se consideră determinantă desorbția dioxidului de carbon, se obține:

$$\bar{r} = \frac{k_{aCO_2} \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-1} - K_p^{-1} p_{CO_2} \right)}{1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CO_2} K_p \cdot p_{CO} p_{H_2O} \cdot p_{H_2}^{-1} + K_{A''} p_{A''}} \quad (5)$$

Constanta de echilibru a adsorbției unui component A_i depinde de temperatură, prin relații exponențiale de tipul:

$$K_{A_i} = C_i \exp. (-E_{A_i}/RT) \quad (6)$$

și se consideră independentă de gradul de acoperire a suprafeței (θ_i). Constanta de viteză k_1 se poate exprima prin relația clasică a lui Arrhenius:

$$k_1 = k_{01} \cdot \exp (-Ea/RT) \quad (7)$$

Concretizarea uneia dintre ecuațiile (3) — (5) necesită determinarea experimentală a constantelor: ka_{CO}, ka_{CO_2}, k_1, K_{H_2O}, K_{CO}, K_{CO_2}, K_{H_2} și $K_{A''}$ la diferite temperaturi. Metoda L-H-H-W este criticabilă din două motive; duce la relații complicate, cu multe constante, și în același timp, procesul real nu satisface ipotezele simplificatoare ale izotermei Langmuir: suprafața este neomogenă, există interacțiuni între particulele adsorbite, iar căldura de adsorbție (E_{A_i}) scade cu gradul de acoperire a suprafeței (θi), și de aceea pot rezulta uneori constante K_{A_i} negative [6].

Totuși, această metodă a fost mult utilizată la modelarea proceselor catalitice eterogene.

În cazul procesului de conversie a oxidului de carbon, ea a fost folosită de către Paratella [7], Giona [8], Hulburt și Vasan [9], Lebedev și Popov [10], Barkley [11], precum și de Podolski și Kim [12], în diferite variante.

Ecuații bazate pe cinetica adsorbției pe suprafețe neomogene

(R — T)

Teoria adsorbției pe suprafețe neomogene a fost dezvoltată de către Roghinski [13], iar Temkin și colaboratorii [14, 15] au aplicat-o la cinetica proceselor de contact. De aceea, metoda poate fi numită Roghinski-Temkin (R — T). Ea conduce la ecuații tip putere, unii dintre exponenți fiind însă legați reciproc. Și în acest caz sînt posibile mai multe forme ale ecuației cinetice. Astfel, dacă se consideră adsorbția oxidului de carbon, se obține:

$$\bar{r} = k_1 \left[p_{CO} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^{\alpha} - K_p^{-1} \cdot p_{CO_2} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (8)$$

iar dacă este determinantă adsorbția vaporilor de apă, ecuația are forma:

$$\bar{r} = k_1 \left[p_{H_2O} \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} \right)^{\alpha} - K_p^{-1} \cdot p_{H_2} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (9)$$

Exponentul α are valori pozitive și subunitare ($0 < \alpha < 1$) și poate varia cu sortul de catalizator [16].

Ecuațiile de acest tip conțin un număr redus de constante: k_1 și α. Kulkova și Temkin [17] au propus o ecuație de forma (8), iar Kirilov [18] ecuația (9). Aceste ecuații nu sînt însă verificate de majoritatea datelor experimentale din literatură [6].

Ecuații cinetice bazate pe mecanismul de oxido-reducere

Dacă se consideră mecanismul propus de Kulkova și Temkin [17]:

$$CO + K[O] \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} CO_2 + K[\ ] \quad (10)$$

$$H_2O + K[\ ] \underset{k'_{-2}}{\overset{k'_2}{\rightleftharpoons}} H_2 + K[O] \quad (11)$$

iar procesele (10) și (11) au viteze comparabile și adsorbția se face conform izotermei Langmuir, se obține:

$$\bar{r} = \frac{k_1' k_2' \left(p_{CO}\, p_{H_2O} - K_p^{-1} p_{CO_2} p_{H_2} \right)}{k_1' p_{CO} + k_2' p_{H_2O} + k_{-1}' p_{CO_2} + k_{-2}' p_{H_2}} \qquad (12)$$

Ecuaţia (12) seamănă formal cu ecuaţiile tip L-H-H-W, dar constantele k_1', k_2', k_{-1}', k_{-2}' sînt constante de viteză, şi nu de echilibru. În cazul acestui proces ecuaţia (12) poate căpăta şi forma simplificată [18]:

$$\bar{r} = \frac{k_1 \left(p_{CO}\, p_{H_2O} - K_p^{-1} p_{CO_2} p_{H_2} \right)}{K' p_{CO} + p_{CO_2}} \qquad (13)$$

Constantele k_1 şi K' depind de temperatură prin relaţii tip Arrhenius. Ecuaţia (13) are avantajul că necesită determinarea numai a două constante şi corelează bine datele experimentale obţinute de diferiţi autori [12, 18]; de aceea, este frecvent utilizată la modelarea reactorului industrial [1, 19].

Ecuaţii bazate pe cinetica formală

Modelul empiric al cineticii formale nu reflectă mecanismul reacţiei, fiind o schemă fenomenologică de prelucrare a datelor experimentale [13]. Pentru conversia oxidului de carbon, viteza netă a reacţiei se exprimă astfel:

$$\bar{r} = k_1 p_{CO}^{l} p_{H_2O}^{m} p_{CO_2}^{n} p_{H_2}^{q} - k_2 p_{CO}^{l'} p_{H_2O}^{m'} p_{CO_2}^{n'} p_{H_2}^{q'} \qquad (14)$$

Această ecuaţie conţine două constante de viteză (k_1 şi k_2), precum şi opt ordine parţiale de reacţie. La reacţiile factorizabile numărul constantelor care trebuie determinate poate fi micşorat mult [20]. Dacă se pune relaţia (14) sub forma:

$$\bar{r} = k_1 p_{CO}^{l} p_{H_2O}^{m} p_{CO_2}^{n} p_{H_2}^{q} \left(1 - K_p^{-s} s_{CO}^{l'-l} p_{H_2O}^{m'-m} p_{CO_2}^{n'-n} p_{H_2}^{q'-q} \right) \qquad (14')$$

mărimea S, numită număr stoichiometric [21], sau coeficient cinetic [20], se defineşte astfel:

$$\frac{l' - l}{\nu_{CO}} = \frac{m' - m}{\nu_{H_2O}} \frac{n' - n}{\nu_{C_2O}} = \frac{q' - q}{\nu_{H_2}} = s \qquad (15)$$

Kaneko şi Oki [22] arată că, pentru acest proces, $s = 1$ şi în consecinţă relaţia (14') devine:

$$\bar{r} = k_1 p_{CO}^{l} p_{H_2O}^{m} p_{CO_2}^{n} p_{H_2}^{q} \left(1 - K_p^{-1} \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO}\, p_{H_2O}} \right) \qquad (16)$$

Dacă se notează:

$$\frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{s_{CO}\, p_{H_2O}} = K, \quad \frac{K}{K_p} = \beta \qquad (17)$$

se obţine:

$$\bar{r} = k_1 p_{CO}^{l} p_{H_2O}^{m} p_{CO_2}^{n} p_{H_2}^{q} (1 - \beta) \qquad (18)$$

Mărimea β reprezintă o măsură a gradului de depărtare a reacţiei de echilibru: la $\beta = 1$, $K = Kp$ şi reacţia atinge echilibrul ($\bar{r} = 0$), iar la $\beta \to 0$, $K \ll Kp$, reacţia este practic ireversibilă. Utilizarea modelului empiric sub forma relaţiei (18) necesită determinarea directă a cinci parametri cinetici: k_1, l, m, n, q. Deoarece ordinele parţiale de reacţie pot avea orice valori mici ale numerelor reale, ecuaţia (18) poate căpăta diferite forme concrete. Valorile obţinute de diferiţi cercetători pentru l, m, n şi q utilizînd catalizator de înaltă temperatură, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE ORDINELOR PARŢIALE DE REACŢIE STABILITE DE DIFERIŢI CERCETĂTORI PENTRU ECUAŢIA (18).

Autorii	l	m	n	q
Laupichler [23]	1	1	0	0
Padovani [24]	1	1	0	0
Atwood [25] Ivanovskii [26] Popov [27] Heinze [29] Kaguia [28]	1	0	0	0
Popov [27]	1	0,5	0	0
Atroshchenko [30—32]	1	0	—0,5	0
Bohlbro [6]	0,8	0,25	—0,6	0

Ecuaţia stabilită de către Bohlbro [16], plecînd de la modelul empiric (18), se bazează pe date experimentale precise şi o interpretare riguroasă a datelor, fiind valabilă pentru un domeniu larg de variaţie a concentraţiilor, la $t = 360—500°C$ şi $P = 1—20$ atm. Aceasta verifică satisfăcător şi datele experimentale ale altor autori [12. 19, 23].

2. Alegerea formei ecuaţiei cinetice

Forma ecuaţiei cinetice se poate alege luînd în consideraţie două condiţii: să coreleze cel mai bine datele experimentale şi să conţină un număr minim de constante empirice. În baza primei condiţii se iau în consideraţie toate formele generale menţionate, care se testează secvenţial concomitent cu obţinerea datelor experimentale, utilizînd calculatorul şi metode statistice de interpretare. După n experimentări (y_n date) se calculează probabilitatea posterioară asociată fiecărui model (M_i) cu relaţia [34]:

$$P(M_i/y_n, \delta) \simeq P(M_i) \exp\left[\frac{-1}{2\delta^2} (S_{i,n} + p_i \delta^2) \right] \qquad (19)$$

Probabilitatea se recalculează secvenţial pe măsura colectării de noi date experimentale. Dacă nici unul dintre modele nu se detaşează printr-o probabilitate posterioară dorită, următoarele experienţe se fac

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE PRELUCRATE LA T = 340°C

Nr. exp.	Compoziția inițială					Compoziția finală				η_{CO}	$\bar{r}$
	x^0_{CO}	$x^0_{H_2O}$	$x^0_{CO_2}$	$x^0_{H_2}$	$\dot{x}^0_{H_2O}$	x_{CO}	x_{H_2O}	x_{CO_2}	x_{H_2}		
1	0,0501	0,4989	0,0372	0,4036	9,95	0,0408	0,4896	0,0464	0,4129	0,1856	0,0277
7	0,0361	0,4989	0,0751	0,3798	13,81	0,0294	0,4922	0,0817	0,3864	0,1856	0,0194
13	0,0466	0,4989	0,0892	0,3533	10,70	0,0377	0,4900	0,0979	0,3641	0,1909	0,0264
37	0,0601	0,3990	0,1131	0,4158	6,63	0,0556	0,3945	0,1174	0,4202	0,0748	0,0111
43	0,0411	0,4989	0,0973	0,3529	12,13	0,0316	0,4898	0,1067	0,3619	0,2311	0,0277
49	0,0377	0,5989	0,0744	0,2808	15,88	0,0325	0,5937	0,0796	0,2860	0,1379	0,0194
55	0,0321	0,6657	0,0621	0,2334	20,73	0,0287	0,6623	0,0655	0,2367	0,1059	0,0153
19	0,0466	0,4989	0,0890	0,3533	10,70	0,0377	0,4900	0,0979	0,3641	0,1909	0,0264
25	0,0250	0,4989	0,0791	0,3768	19,95	0,0207	0,4946	0,0834	0,3912	0,1720	0,0125
31	0,0240	0,4989	0,0694	0,3976	20,78	0,0173	0,4922	0,0762	0,4043	0,2791	0,0194

în condițiile în care funcția de discriminare a modelelor, D, este maximă [35]:

$$D = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}{}' \sum_{j\geq i+1}^{m}{}' P(M_i/y_n)\cdot P(M_j/y_n)\left[\frac{(\delta_i^2+\delta_j^2)^2}{(\delta^2+\delta_i^2)(\delta^2+\delta_j^2)} + \frac{1}{\delta^2+\delta_i^2}+\frac{1}{\delta^2+\delta_j^2}\right)(\hat{y}^i_{n+1}-y^j_{n+1})^2\Bigg] \tag{20}$$

Experimentele preliminare se fac după o schemă de programare factorială, iar cele următoare, conform ecuației (20). Aplicînd această metodă, Podolski și Kim [12] au găsit că modelele L-H-H-W, empiric și de oxidoreducere, au probabilități apropiate, sumele Si fiind: 5, $17\cdot10^{-5}$, $8{,}23\cdot10^{-5}$ și, respectiv, $5{,}18\cdot10^{-5}$. Ei nu au luat în considerație modelul $R-T$. Faptul că aceleași date corelează la fel de bine modele alcătuite pe baze diferite arată inutilitatea folosirii metodelor teoretice bazate pe mecanisme la stabilirea formei ecuației cinetice. De aceea, se consideră că trebuie să se aleagă o relație cît mai simplă, cu un număr minim de constante. Acesta este de fapt unul dintre principiile ingineriei proceselor chimice [36, 37]. O ecuație care conține numai constanta de viteză este cea mai indicată, deoarece ea permite testarea rapidă a unui catalizator industrial și compararea activității sale cu cea a altor catalizatori de același tip, prin intermediul acestei constante. Dintre relațiile generale prezentate, ecuația (13) corespunde acestui deziderat.

3. Determinarea parametrilor ecuației cinetice

Pentru determinarea parametrilor cinetici k_1 și K' din ecuația (13), aceasta se liniarizează sub forma:

$$\frac{p_{CO}}{\bar{r}} = \frac{K'}{k_1} + \frac{1}{k_1}\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O}}\right) \tag{21}$$

Ecuația (21) este valabilă la grade de transformare mici și depărtate de cele teoretice, corespunzătoare metodei diferențiale. Viteza procesului se determină cu relația:

$$\bar{r} = \frac{V_T^0\,(x^0_{CO}-x_{CO})}{V_c} \tag{22}$$

iar gradul de transformare real, η_{CO}, cu ajutorul relației (23), în care intervin fracțiile molare raportate la gazul „uscat" sau relația (24), cu fracțiile molare ale gazului „umed":

$$\eta_{CO} = \frac{X^0_{CO}-X_{CO}}{X^0_{CO}(1+X_{CO})} \tag{23}$$

$$\eta_{CO} = \frac{x^0_{CO}-x_{CO}}{x^0_{CO}} \tag{24}$$

Pentru fiecare determinare se calculează și gradul de transformare teoretic (η^e_{CO}) cu ajutorul sistemului de ecuații:

$$\eta^{e2}_{CO} - \frac{\dot{x}^0_{CO}+\dot{x}^0_{H_2}+K_p\left(1+\dot{x}^0_{H_2O}\right)}{K_p-1}\cdot\eta^e_{CO} + \frac{K_p\cdot\dot{x}^0_{H_2O}-\dot{x}^0_{CO_2}\cdot\dot{x}^0_{H_2}}{K_p-1} = 0 \tag{25}$$

Tabelul 3

DATE EXPERIMENTALE PRELUCRATE LA T = 360°C

Nr. exp.	Compoziția inițială					Compoziția finală				η_{CO}	$\bar{r}$
	x^0_{CO}	$x^0_{H_2O}$	$x^0_{CO_2}$	$x^0_{H_2}$	$\dot{x}^0_{H_2O}$	x_{CO}	x_{H_2O}	x_{CO_2}	x_{H_2}		
2	0,0501	0,4989	0,0474	0,3935	9,95	0,0272	0,4760	0,0702	0,4160	0,4570	0,0666
8	0,0361	0,4989	0,0719	0,3830	13,81	0,0182	0,4810	0,0897	0,4006	0,4958	0,0514
14	0,0461	0,4989	0,0846	0,3606	10,82	0,0299	0,4827	0,1003	0,3765	0,3514	0,0472
20	0,0461	0,4989	0,0846	0,3606	10,82	0,0299	0,4827	0,0857	0,3765	0,3514	0,0472
26	0,0245	0,4989	0,0765	0,3899	20,36	0,0153	0,4897	0,0769	0,3990	0,3755	0,0264
32	0,0245	0,4989	0,0683	0,3982	20,36	0,0158	0,4901	0,1294	0,3986	0,3560	0,0250
38	0,0601	0,3989	0,1123	0,4149	6,63	0,0444	0,3832	0,1148	0,4296	0,2612	0,0388
44	0,0436	0,4989	0,1013	0,3470	11,44	0,0298	0,4851	0,0902	0,3598	0,3151	0,0402
50	0,0393	0,5957	0,0809	0,2739	15,15	0,0287	0,5851	0,0710	0,2829	0,2697	0,0347
56	0,0327	0,6656	0,0636	0,2305	20,35	0,0253	0,6582	0,1003	0,2378	0,2263	0,0333

$$\lg K_p = \frac{2217,18}{T} - 3,274672 + 0,352381 \cdot 10^{-3} \cdot T - \\ - 0,50773 \cdot 10^{-7}\, T^2 + 0,29693 \cdot \lg T \qquad (26)$$

Comparînd η_{CO} cu η^e_{CO} calculat în aceleași condiții $(T, \dot{x}^0_{H_2}, \dot{x}^0_{H_2O}, \dot{x}^0_{CO})_2$ se elimină datele care duc la un grad de transformare real apropiat de cel teoretic.

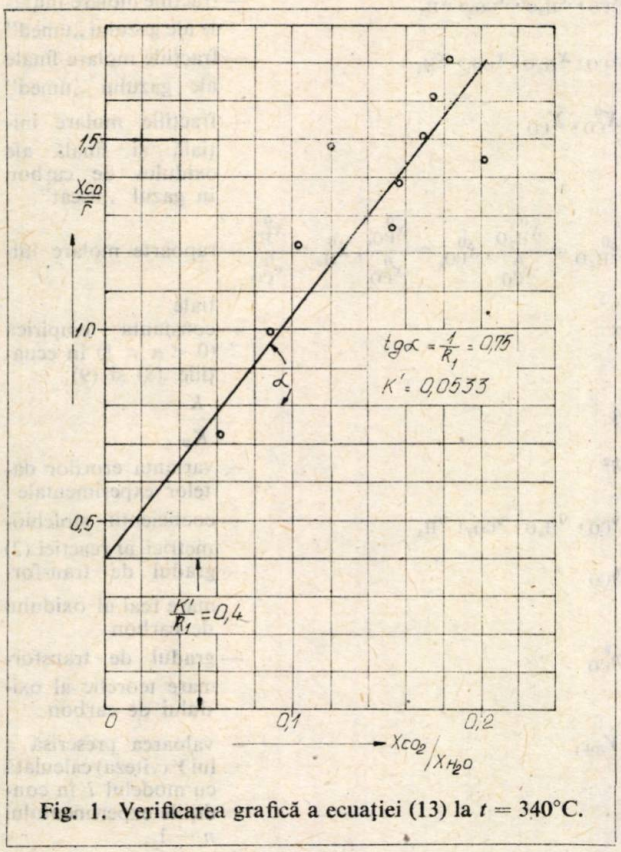


Fig. 1. Verificarea grafică a ecuației (13) la $t = 340°C$.

Datele experimentale prelucrate în vederea verificării ecuației (21) sînt prezentate sub forma tabelelor 2 și 3 la 340 și, respectiv, 360°C. Diagrama corespunzătoare tabelului 2 este prezentată în figura 1. Împrăștierea punctelor a făcut necesară combinarea metodei grafice cu analize de regresie pentru determinarea constantelor K' și k_1. Valorile astfel obținute pentru cele cinci temperaturi sînt redate în tabelul 4.

Parametrii k_{01} și E_a din ecuația Arrhenius rezultă din figura 2. Se remarcă liniarizarea perfectă a datelor în figură. Energia de activare obținută, $E_a = 28\,600$ cal/mol, este similară cu valorile raportate în lite-

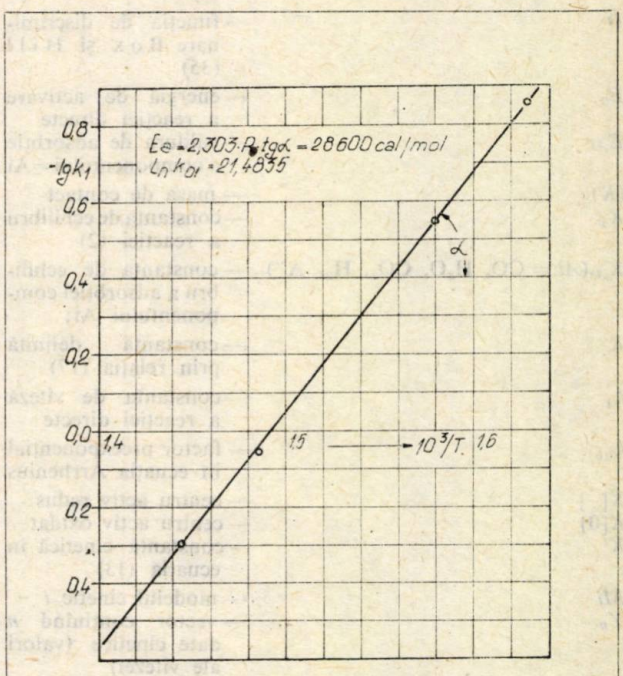


Fig. 2. Determinarea parametrilor E_a și k_{01}.

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR k_1 și K LA DIFERITE TEMPERATURI

t, °C	340	360	380	400	420
K	0,0533	0,1960	0,2250	0,5330	0,9800
k_1	0,1333	0,2850	0,6800	1,1200	2,000

ratură pentru catalizatori de același tip: 27 400 [6] și 34 000 [18]. Faptul că energia de activare este constantă în tot intervalul de temperatură cercetat și este mai mare de 10 000 cal/mol demonstrează că experimentul s-a proiectat corect, asigurîndu-se condițiile desfășurării procesului după modelul macrocinetic transformare.

4. Concluzii

Se analizează formele generale ale ecuațiilor cinetice pentru modelul macrocinetic transformare la procesele catalitice concretizate în cazul conversiei oxidului de carbon de înaltă temperatură și se subliniază necesitatea alegerii unei ecuații cu un număr minim de constante, în vederea testării rapide a catalizatorilor fabricați în țara noastră. Datele cinetice obținute în prima parte a lucrării [2] verifică bine o ecuație de forma (13), iar activitatea exprimată prin energia de activare este comparabilă cu valorile raportate în literatură pentru catalizatori de același tip.

Notații și indici

A'' — inerte ($N_2+CH_4+A_r$)

C_i — constantă în ecuația (6)

D — funcția de discriminare Box și Hill (35)

E_a — energia de activare a reacției directe

E_{Ai} — căldura de adsorbție a componentului = Ai

$(K)_S$ — masa de contact

K_p — constanta de echilibru a reacției (2)

$K_{Ai}(Ai = CO, H_2O, CO_2, H_2, A'')$ — constanta de echilibru a adsorbției componentului Ai;

K — constantă definită prin relația (17)

k_1 — constanta de viteză a reacției directe

k_{01} — factor preexponențial în ecuația Arrhenius

$K[\ ]$ — centru activ redus

$K[0]$ — centru activ oxidat

K' — constantă cinetică în ecuația (13)

Mi — modelul cinetic i

Y_n — vector conținînd n date cinetice (valori ale vitezei)

$k_1', k_2', k_{-1}', k_{-2}'$ — constante de viteză în ecuațiile (10) și (11)

$k_1 = k_2'$ — constanta de viteză în ecuația (12)

$K' = \frac{k_1'}{k_2'}$ — constantă în ecuația (13)

m — număr de modele luate în considerație (în ecuația 20)

$P(M_i)$ — probabilitatea inițială a modelului i în absența datelor Y_n

$P(M_i/Y_n, \delta)$ — probabilitatea posterioară a modelului i, dîndu-se Y_n date cu varianta cunoscută

$P(M_i/Y_n)$ — probabilitatea asociată modelului i, înaintea experiențelor planificate

$p_{CO}, p_{H_2O}, p_{CO_2}, p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{A''}$ — presiuni parțiale ale componentelor, at

$l, m, n, q, l', m', n', q'$, — ordine parțiale de reacție în ecuația (14)

R — constanta universală a gazelor, cal/mol K

$\bar{r}$ — viteza procesului

s — coeficient cinetic definit prin relația (15)

$S_{i,n}$ — suma diferențelor patratelor pentru modelul i, ce conține parametri

T — temperatura, K

V_C — volumul de catalizator, m^3

V_T^0 — debitul inițial de gaze, m^3N/s

$x_{CO}^0, x_{H_2O}^0, x_{CO_2}^0, x_{H_2}^0$ — fracțiile molare inițiale ale gazului „umed"

$x_{CO}, x_{H_2O}, x_{CO_2}, x_{H_2}$ — fracțiile molare finale ale gazului „umed"

X_{CO}^0, X_{CO} — fracțiile molare inițială și finală ale oxidului de carbon în gazul „uscat"

$\dot{x}_{H_2O}^0 = \frac{x_{H_2O}^0}{x_{CO}^0}, \dot{x}_{CO_2}^0 = \frac{x_{CO_2}^0}{x_{CO}^0}, \dot{x}_{H_2}^0 = \frac{x_{H_2}^0}{x_{CO}^0}$ — rapoarte molare inițiale

α — constanta empirică ($0 < \alpha < 1$) în ecuațiile (8) și (9)

β — $\frac{K}{K_p}$

δ^2 — varianta erorilor datelor experimentale

$\nu_{CO}, \nu_{H_2O}, \nu_{CO_2}, \nu_{H_2}$ — coeficienții stoichiometrici ai reacției (2)

η_{CO} — gradul de transformare real al oxidului de carbon

η_{CO}^e — gradul de transformare teoretic al oxidului de carbon

$\hat{Y}_{n+1}$ — valoarea prescrisă a lui Y (viteza) calculată cu modelul i în condițiile experimentului $n+1$

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR k_1 și K LA DIFERITE TEMPERATURI

t, °C	340	360	380	400	420
K	0,0533	0,1960	0,2250	0,5330	0,9800
k_1	0,1333	0,2850	0,6800	1,1200	2,000

ratură pentru catalizatori de același tip: 27 400 [6] și 34 000 [18]. Faptul că energia de activare este constantă în tot intervalul de temperatură cercetat și este mai mare de 10 000 cal/mol demonstrează că experimentul s-a proiectat corect, asigurîndu-se condițiile desfășurării procesului după modelul macrocinetic transformare.

4. Concluzii

Se analizează formele generale ale ecuațiilor cinetice pentru modelul macrocinetic transformare la procesele catalitice concretizate în cazul conversiei oxidului de carbon de înaltă temperatură și se subliniază necesitatea alegerii unei ecuații cu un număr minim de constante, în vederea testării rapide a catalizatorilor fabricați în țara noastră. Datele cinetice obținute în prima parte a lucrării [2] verifică bine o ecuație de forma (13), iar activitatea exprimată prin energia de activare este comparabilă cu valorile raportate în literatură pentru catalizatori de același tip.

Notații și indici

A'' — inerte ($N_2+CH_4+A_r$)

C_i — constantă în ecuația (6)

D — funcția de discriminare Box și Hill (35)

E_a — energia de activare a reacției directe

E_{Ai} — căldura de adsorbție a componentului = Ai

$(K)_S$ — masa de contact

K_p — constanta de echilibru a reacției (2)

$K_{Ai}(Ai = CO, H_2O, CO_2, H_2, A'')$ — constanta de echilibru a adsorbției componentului Ai;

K — constantă definită prin relația (17)

k_1 — constanta de viteză a reacției directe

k_{01} — factor preexponențial în ecuația Arrhenius

$K[\ ]$ — centru activ redus

$K[0]$ — centru activ oxidat

K' — constantă cinetică în ecuația (13)

Mi — modelul cinetic i

Y_n — vector conținînd n date cinetice (valori ale vitezei)

$k_1', k_2', k_{-1}', k_{-2}'$ — constante de viteză în ecuațiile (10) și (11)

$k_1 = k_2'$ — constanta de viteză în ecuația (12)

$K' = \frac{k_1'}{k_2'}$ — constantă în ecuația (13)

m — număr de modele luate în considerație (în ecuația 20)

$P(M_i)$ — probabilitatea inițială a modelului i în absența datelor Y_n

$P(M_i/Y_n, \delta)$ — probabilitatea posterioară a modelului i, dîndu-se Y_n date cu varianta cunoscută

$P(M_i/Y_n)$ — probabilitatea asociată modelului i, înaintea experiențelor planificate

$p_{CO}, p_{H_2O}, p_{CO_2}, p_{CO_2}, p_{H_2}, p_{A''}$ — presiuni parțiale ale componentelor, at

$l, m, n, q, l', m', n', q'$, — ordine parțiale de reacție în ecuația (14)

R — constanta universală a gazelor, cal/mol K

$\bar{r}$ — viteza procesului

s — coeficient cinetic definit prin relația (15)

$S_{i,n}$ — suma diferențelor patratelor pentru modelul i, ce conține parametri

T — temperatura, K

V_C — volumul de catalizator, m^3

V_T^0 — debitul inițial de gaze, m^3N/s

$x_{CO}^0, x_{H_2O}^0, x_{CO_2}^0, x_{H_2}^0$ — fracțiile molare inițiale ale gazului „umed"

$x_{CO}, x_{H_2O}, x_{CO_2}, x_{H_2}$ — fracțiile molare finale ale gazului „umed"

X_{CO}^0, X_{CO} — fracțiile molare inițială și finală ale oxidului de carbon în gazul „uscat"

$\dot{x}_{H_2O}^0 = \frac{x_{H_2O}^0}{x_{CO}^0}, \dot{x}_{CO_2}^0 = \frac{x_{CO_2}^0}{x_{CO}^0}, \dot{x}_{H_2}^0 = \frac{x_{H_2}^0}{x_{CO}^0}$ — rapoarte molare inițiale

α — constanta empirică ($0 < \alpha < 1$) în ecuațiile (8) și (9)

β — $\frac{K}{K_p}$

δ^2 — varianta erorilor datelor experimentale

$\nu_{CO}, \nu_{H_2O}, \nu_{CO_2}, \nu_{H_2}$ — coeficienții stoichiometrici ai reacției (2)

η_{CO} — gradul de transformare real al oxidului de carbon

η_{CO}^e — gradul de transformare teoretic al oxidului de carbon

$\hat{Y}_{n+1}$ — valoarea prescrisă a lui Y (viteza) calculată cu modelul i în condițiile experimentului $n+1$

Bibliografie

1. CALISTRU, C. şi SIMINICEANU, I. Rev. Chim., **25**, nr. 4, 1974. p. 285.
2. ROTARU, P., SIMINICEANU, I., UNGUR, L., BLEJOIU, S. şi BUCUR L. Rev. Chim., **31**. nr. 2, 1980, p. 149.
3. FROMENT, G. F. şi MEZAKI, R. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 293.
4. FROMENT. G. F. Ind. Chim. Belge, T. **34**, nr. 2, 1969, p. 93
5. HOUGEN, O. A. şi WATSON, K. M. Chemical Process. Principles. New York, 1947, Part III.
6. BOHLBRO, H. An. Investigation of the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalysts — Gjellerup, Copenhagen, 1969.
7. PARATELLA, A., Chim. Ind., **47**, nr. 1, 1965, p. 38.
8. GIONA, R., PASSINO, R. şi TOSSELLI, G. L'ingegnere, **33**, 1959, p. 631.
9. HULBURT, H. H. şi VASAN, C. S. A. I. Ch. E. J., **7**, 1961, p. 143.
10. LEBEDEV, A. T. şi POPOV, B. I. Trudy. Ivanovsk. Khim. Technolo. Inst., nr. 7, 1958, p. 53.
11. BARKLEY, L. W., CORRIGAN, T. E., WAINWRIGHT, H. W. şi SANDS, A. E. Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1066.
12. PODOLSKI, W. F. şi KIM, Y. G. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **13**,, nr. 4, 1974, p. 415.
13. JOFFE I. I. şi PISMEN, L. M. Cataliza eterogenă (trad. din l. rusă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1967
14. TEMKIN, M. I. PYZHEV, V. Acta Pysicochim (U.R.S.S.), **12**, 1940, p. 327.
15. TEMKIN, M. I., NACHMANOVICH, M. L. şi MOROZOV, N. M. Kinetika i Kataliz, nr. 2, 1961, p. 722.
16. GUACCI, U., TRAINA, F., BUZZI FERRARIS G. şi BARISONE, R. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **16**, nr. 2, 1977, p. 166.
17. KULKOVA, N. V. şi TEMKIN, M. I. Zhur. Fiz. Khim., **23**, 1949, p. 695.
18. SHCHIBRIA, G. G., MOROZOV, N. M. şi TEMKIN, M. I. Kinetika i Kataliz, **6**, 1965, p. 1057
19. RASKIN, A. Ia şi SOKOLINSKI, Iu. A. Khim. prom., nr. 3, 1969, p. 520
20. PINCOVSCHI, E. Rev. Chim., **28**, nr. 4, 1977, p. 332.
21. HORIUTI, J. J. Catalysis, **1**, 1962, p. 199.
22. KANEKO, Y. şi OKI, S. J. Research. Inst. Of. Catalysis, **13**, 1965, p. 55.
23. LAUPICHLER, F. G. Ind. Eng. Chem., **30**, 1938, p. 578.
24. PADOVANI, C. şi LOTTERI, A. J. Soc. Chem. Ind., **56**, 1937, p. 391, T
25. ATWOOD, K. ARNOLD, M. R. şi APPEL. E. G. Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 1600.
26. IVANOVSKII, F. P., BRAUDE, G. E. şi SEMENOVA, T. A. Tr. G. IAP, **9**, 1959, p. 195.
27. POPOV, B. I. Zhur. Fiz. Khim., **31**, 1951 p. 1033.
28. KAGYIA, T., SENO, S. şi FUKUI, K. Kogyo. Kogaku Zash., **67**, 1964, p. 358.
29. HEINZE şi RIENÄCHER J. Prakt. Chemie., **4**, Reiche **6**, 1958, p. 315.
30. ATROSHCHENKO, V. I. şi BIBR, B. Zhur. Prikl. Khim., **32**, 1959, p. 987.
31. ATROSCHCHENKO, V. I., ZHIDKOV, B. A. şi ZASORIN, A. P. Kinetika i Kataliz, **3**, 1962, p. 605.
32. ATROSHCHENKO, V. I. Ukrain. Khim. Zhur., **3**, 1972, p. 253.
33. STELLING, O. şi KRUSENSTIERNA, O. Acta. Chem. Scand., **12**, 1958, p. 1095.
34. BOX, G. E. şi HENSON, T. L. Technical Report., nr. 51, University of Wisconsin, 1969.
35. BOX, G. E. şi HILL, W. J. Technometrics, **9**, nr. 1, 1967, p. 57.
36. LEVENSPIEL, O. Tehnica reacţiilor în ingineria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
37. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică., Bucureşti, 1971.

* * *

recenzie

Ö. GAÁL, G. A. MEDGYESI şi L. VERECZKEY: Electrophoresis in the Separation of Biological Macromolecules. **Electroforeza în separarea macromoleculelor biologice.** Ed. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1980, 422 pag.

În soluţiile coloidale ale biopolimerilor (proteine, acizi nucleici, polizaharide), particulele posedă o sarcină electrică, datorită grupelor capabile de disociere electrolitică. Sub influenţa unui cîmp electric, particulele încărcate vor migra către catod, sau către anod, în funcţie de semnul sarcinii; fenomenul se numeşte electroforeză. Diferenţele în mobilitatea particulelor stau la baza separării de substanţe din amestecuri, în scopuri analitice sau preparative.

Electroforeza este o metodă larg utilizată în analiza macromoleculelor biologice. Tehnicile electroforetice sînt relativ simple şi necostisitoare, unele fiind adaptate pentru măsurători de serie, de pildă în laboratoarele clinice.

Literatura de specialitate consemnează un material vast privitor la electroforeză, din care autorii au selectat peste 1 500 trimiteri bibliografice. Aşa cum de altfel subliniază autorii în prefaţa volumului, nu s-a intenţionat întocmirea unei revizii exhaustive a literaturii domeniului, ci sublinierea principiilor şi aspectelor practice ale celor mai reprezentative variante ale metodei, şi exemplificarea unor aplicaţii în studiul proteinelor, acizilor nucleici şi al altor biopolimeri.

Aceste scopuri exprimate de autori se vădesc din însăşi modul de alcătuire a lucrării. Astfel, prima parte (183 pagini), intitulată „Bazele teoretice şi tehnice ale metodelor electroforetice", descrie electroforeza fără medii suport şi pe hîrtie de filtru, acetat de celuloză, materiale granulare în coloane, geluri de agar şi agaroză, geluri de amidon şi poliacrilamidă. În acest context, se prezintă o serie de aparate, produse de diferite firme şi modurile de operare corespunzătoare. O atenţie deosebită este acordată tehnicilor de detecţie şi caracterizare a macromoleculelor după electroforeză.

Cea de a doua parte a lucrării (148 pagini) este consacrată electroforezei proteinelor. Prezentarea proprietăţilor proteinelor în soluţie (punct izoelectric şi izoionic) şi în special a proprietăţilor electroforetice, este urmată de cea a unor metode experimentale (electroforeză în medii cu acelaşi *p*H, sau cu gradient de *p*H, electroforeză în medii de site moleculare etc.). În continuare se descriu separarea proteinelor după dimensiunile moleculare şi estimarea maselor moleculare, tehnicile electroforetice bidimensionale, imunoelectroforeza şi alte tehnici înrudite. Identificarea unor enzime (dehidrogenaze, peroxidaze, reductaze, transferaze, hidrolaze, fosfataze, peptidaze şi proteinaze etc.) separate din amestecurile complexe de proteine, se poate face, utilizînd reacţiile enzimatice specifice. Ultimul capitol al acestei părţi este dedicat separării electroforetice a anumitor grupe de proteine (hemoglobină umană, proteine şi lipoproteine din plasma sanguină, proteine prezente în lapte, fluid spinal, urină etc.).

A treia (26 pagini) şi a patra parte (6 pagini) reprezintă minimonografii ale unor domenii specializate şi anume cel al acizilor nucleici şi polinucleotidelor, respectiv glicosaminoglicani (derivaţi de polizaharide).

Lucrarea se adresează unui larg cerc de specialişti (medici, biologi, biochimişti) din domeniul cercetării şi practicii biochimice, dar cunoaşterea metodelor electroforetice poate fi utilă şi celor care lucrează în domeniul polimerilor sintetici hidrosolubili.

Prezentarea bibliografiei în ordinea alfabetică a autorilor şi indexul de subiecte, contribuie la regăsirea cu uşurinţă a informaţiilor.

D. S. VASILESCU

ŞTEFAN IVĂŞCAN
VIORICA FILIP
ROMULUS-IOAN FILIP

Contribuţii la studiul comportării la coroziune, în medii de solvenţi organici cloruraţi, a unor materiale metalice

I. Influenţa diferiţilor factori asupra procesului de coroziune

C.Z. 620.193

Lucrarea prezintă aspecte legate de coroziunea unor materiale metalice în medii de solvenţi organici cloruraţi luîndu-se în studiu solvenţii tetraclorura de carbon, percloretilenă şi tricloretilenă. În aceşti solvenţi procesul de coroziune are loc cu viteză mai mare în cazul oţelului carbon OL 37 decît în cazul alamei 40 sau a oţelului inoxidabil austenitic W 1—4300. Viteza procesului de coroziune este direct influenţată de umiditatea solventului, temperatura de lucru şi condiţiile hidrodinamice. În timpul experimentării, compoziţia solvenţilor suferă modificări în sensul micşorării concentraţiei acestuia şi a conţinutului de umiditate concomitent cu apariţia unor produşi secundari. În paralel se constată modificări importante ale valorii pH-ului şi conductivităţii solvenţilor testaţi.

The aspects on the corrosion of some metal materials in media of chlorinated organic solvents such as carbon tetrachloride, perchloroethylene and trichloroethylene are presented. In such solvents the corrosion process occurs with a higher speed for carbon steel OL 37 than for brass 40 or austenitic stainless steel W1—4300. The speed of the corrosion process is directly influenced by the moisture content of the solvent, the operation temperature and the hydrodynamic conditions. During the experimentation the composition of the solvents is subjected to modifications namely the decrease of the concentration and the moisture content simultaneously with the appearance of some by-products. In parallel, important modifications of the pH value and the conductivity of the tested solvents are found.

Изучена коррозия некоторых металлов в средах содержащих четыреххлористый углерод, перхлорэтилен и трихлоретилен. В этих растворителях коррозия происходит с большей скоростьн в случае углеродистой стали OL 37 чем в случае латуни 40 или нержавеющей австенитовой стали ω 1-4300. Скорость коррозии зависит непосредственно от влажности растворителя, температуры и гидродинамических условий. За време проведения опытов состав расствoрителей изменяется в направлении уменьшения концентрации и влажности, с одновременным появлением вторичных продуктов. Одновременно наблюдаются значительные изменения pH и проводимости растворителей.

Solvenţii organici cloruraţi fac parte din grupa hidrocarburilor clorurate cu utilizări largi în industrie, în general, şi în industria chimică în special, ca intermediari în diverse sinteze organice. Cerinţele mereu crescînde de solvenţi organici cloruraţi au impus crearea şi dezvoltarea unor instalaţii industriale de fabricare de capacităţi mari, cu utilaje de productivitate ridicată, cu grad avansat de automatizare, care să satisfacă, atît cantitativ, cît şi calitativ, diversitatea produselor solicitate.

În instalaţiile industriale de fabricare a acestor solvenţi se constată apariţia unor procese de coroziune a căror intensitate diferă de la fază la fază, de la utilaj la utilaj, în funcţie de o multitudine de factori fizici şi chimici care intervin. Dintre aceştia, compoziţia, temperatura şi presiunea fazei lichide, regimul de curgere, natura şi starea suprafeţei materialelor de construcţie a utilajelor pot fi consideraţi de o importanţă deosebită.

Datorită complexităţii acestor factori care acţionează în timpul procesului industrial de fabricaţie, natura proceselor de coroziune nu poate fi încadrată strict într-un anumit tip, ci, în majoritatea cazurilor, tipurile de coroziune se întrepătrund, ducînd la accelerarea procesului şi distrugerea accentuată a materialelor utilizate în construcţia utilajelor şi a traseelor tehnologice.

Dr.ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, Insitutul politehnic – Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică; dr. ing VIORICA FILIP şi ing. ROMULUS-IOAN FILIP, Centrul de cercetări – Rîmnicu-Vilcea.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MATERIALELOR METALICE TESTATE

Nr. crt.	Denumirea materialului	Compoziția chimică, %								
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu	Zn
1	Fier Armco	0,09	0,15	0,06	—	—	—	—	—	—
2	OL 37	0,14	0,48	0,17	—	—	0,08	urme	—	—
3	W 1.4300 (V_2AN)	0,09	1,53	0,62	17,5	8,44	—	—	—	—
4	Alamă 40	—	—	—	—	—	—	—	59,60	40,35

Datele existente în literatura de specialitate privind coroziunea în solvenți organici și, în special, în solvenți organici clorurați sînt, în general, rare, studiul acestor procese fiind mult îngreuiat de multitudinea de factori care se interacționează [1—8].

În lucrare se prezintă rezultatele studiilor întreprinse privind coroziunea unor metale feroase și neferoase în medii de solvenți organici clorurați, cu scopul de a contribui la clarificarea proceselor, a factorilor care intervin în proces, urmărindu-se rezolvarea aspectelor practice ale coroziunii în instalațiile industriale de fabricare. În această idee, cunoscîndu-se condițiile de lucru reale dintr-o instalație industrială, și anume: temperatura, presiunea, condițiile hidrodinamice, compoziția soluțiilor etc., s-au ales aparatura și metodele experimentale adecvate. Același considerent s-a aplicat la alegerea și pregătirea materialelor metalice testate, epruvetele fiind confecționate din tablă utilizată curent în producție. Soluțiile de solvenți organici clorurați au fost prelevate direct din instalația de fabricație. Aparatura și metodele de analiză a compoziției solvenților testați s-au ales la nivelul de dotare a laboratoarelor de control interfazic uzinal.

Partea experimentală

S-a urmărit comportarea la coroziune a materialelor metalice, ca: fier Armco, oțel carbon OL 37, oțel inoxidabil austenitic W 1.4300 (V_2AN) și alamă 40, cu compoziția chimică prezentată în tabelul 1.

Epruvetele metalice, de dimeniuni 50×20×2,5 mm în formă paralelipipedică au fost pregătite în modul cunoscut: prelucraree mecanică, degresare cu solvenți organici și decapare acidă.

Faza lichidă a fost prelevată din instalația industrială de fabricare a solvenților organici clorurați, iar compoziția chimică stabilită cromatografic este redată în tabelul 2.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MEDIILOR DE LUCRU

Denumirea solventului	Aspect	Densitate relativă, d_4^{20}	Concentrație, %, min.	Apă, % max.	Aciditate; % max.
Tetraclorură de carbon	lichid limpede	1,585—1,595	99,997	lipsă	0,002
Percloretilenă	lichid limpede	1,620—1,626	99,975	0,01	lipsă
Tricloretilenă	lichid limpede	1,163—1,165	99,980	0,02	lipsă

Alegerea valorilor parametrilor variabili s-a efectuat în urma studierii tehnologiei din instalația industrială de obținere a solvenților organici clorurați, în scopul realizării unei similitudini între condițiile concrete din industrie și cercetările de laborator. Astfel, temperatura a variat între 25°C (temperatura camerei) și 80°C, iar timpul de imersare între 4 și 720 ore. În scopul obținerii unor rezultate cît mai concludente, s-au utilizat mai multe metode de investigare, și anume: pentru aprecierea cantitativă a coroziunii s-a utilizat metoda gravimetrică, rezultatele exprimîndu-se cu ajutorul indicelui gravimetric (kg⁻, g/m²·h) sau al indicelui de penetrație P (mm/an); pH-ul soluțiilor a fost măsurat conform metodei-standard indicate pentru solvenții organici

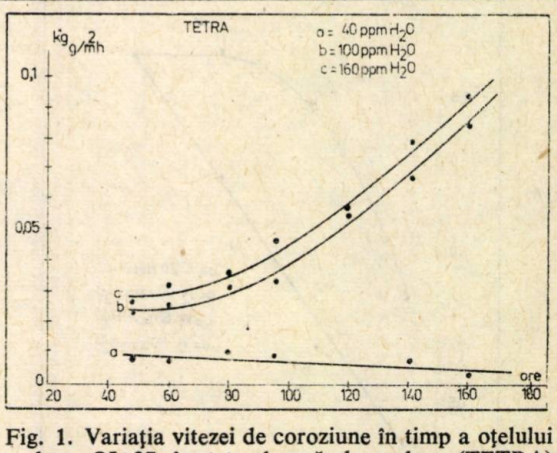


Fig. 1. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon OL 37 în tetraclorură de carbon (TETRA) cu conținut diferit de apă, la 25°C și regim staționar.

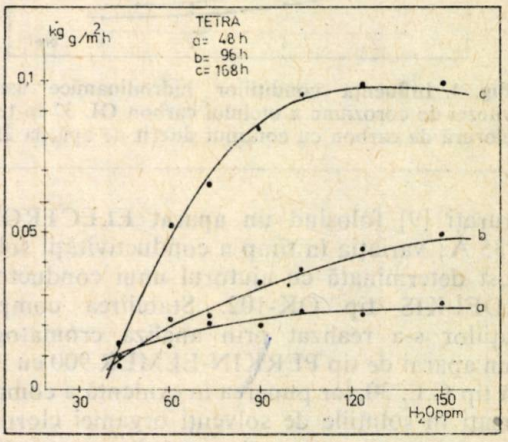


Fig. 2. Variația vitezei de coroziune a oțelului carbon OL 37 în funcție de conținutul de umiditate a tetraclorurii de carbon, la 25°C și regim staționar.

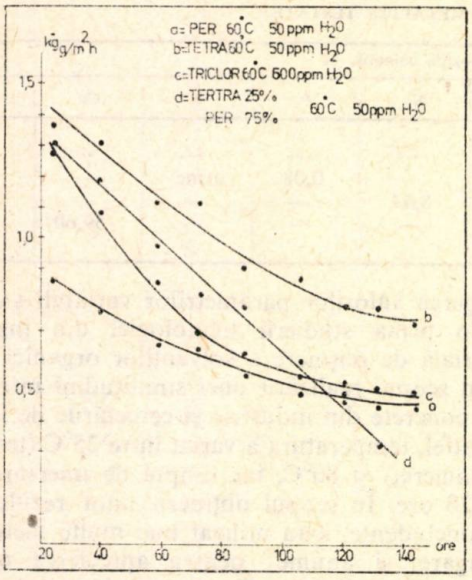


Fig. 3. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon OL 37 în diverși solvenți, la 60°C și regim staționar (PER — percloretilenă; TRICLOR — triclor-etilenă).

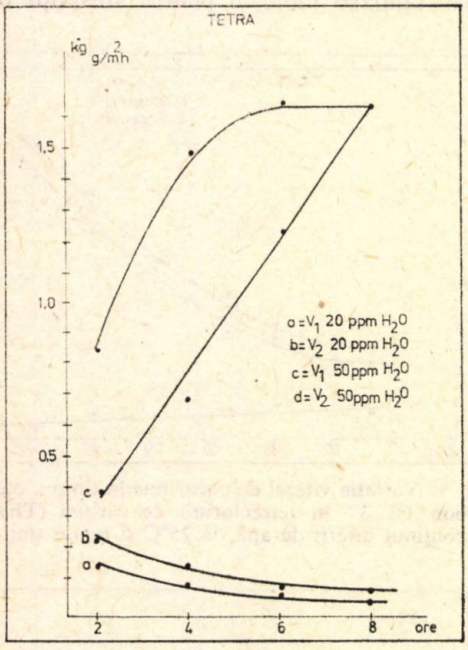


Fig. 4. Influența condițiilor hidrodinamice asupra vitezei de coroziune a oțelului carbon OL 37 în tetraclorură de carbon cu conținut diferit de apă, la 25°C.

clorurați [9] folosind un aparat ELECTROFACT tip 35 A; variația în timp a conductivității soluțiilor a fost determinată cu ajutorul unui conductometru RADELKIS tip OK-102. Stabilirea compoziției soluțiilor s-a realizat prin analiză cromatografică pe un aparat de tip PERKIN-ELMER 900 cu umplutură tip C.E. 30, iar punerea în evidență a compușilor formați în soluțiile de solvenți organici clorurați în urma expunerii epruvetelor metalice s-a realizat cu un spectrofotometru tip SPECORD 71 IR CARL-ZEISS-YENA. Pentru determinarea conținutului de ioni metalici trecuți în soluție în timpul procesului de coroziune, a fost utilizat un spectrofotometru prin A.A. tip VARIAN TECHTRON A.A. 5. cu flacără acetilenă-aer.

Rezultate și discuții

Datele obținute experimental pentru solvenții studiați s-au prelucrat prin construirea diagramelor indice gravimetric de coroziune (kg⁻) — timp, la temperaturi și condiții hidrodinamice diferite și la conținut de apă variabil.

Variația vitezei de coroziune a oțelului carbon OL 37 în solvent tetraclorură de carbon, la 25°C și regim staționar, este reprezentată în figura 1, pentru un conținut de 40, 100 și 160 p.p.m. H_2O. Din alura curbelor se constată creșterea în timp a vitezei de coroziune pentru același conținut de apă în solvent, cu excepția curbei pentru 40 p.p.m. H_2O. Pentru umidități diferite, se constată creșterea vitezei de coroziune cu creșterea conținutului de apă. Aceleași valori, reprezentate în coordonatele indice gravimetric de coroziune—conținut de apă, indică creșterea vitezei de coroziune în timp, pentru o valoare a umidității pînă la 100 p.p.m H_2O, după care viteza de coroziune tinde spre o valoare constantă (fig. 2).

În cazul creșterii temperaturii la 60°C, alura curbei indice gravimetric de coroziune—timp este reprezentată în figura 3, curba *b*, observîndu-se creșterea valorii indicelui de coroziune față de 25°C, însă cu tendință de scădere în timp.

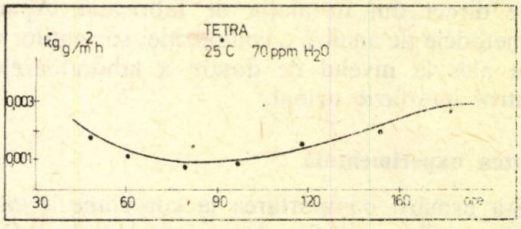


Fig. 5. Variația vitezei de coroziune în timp a alamei, în tetraclorură de carbon, la 25°C și regim staționar.

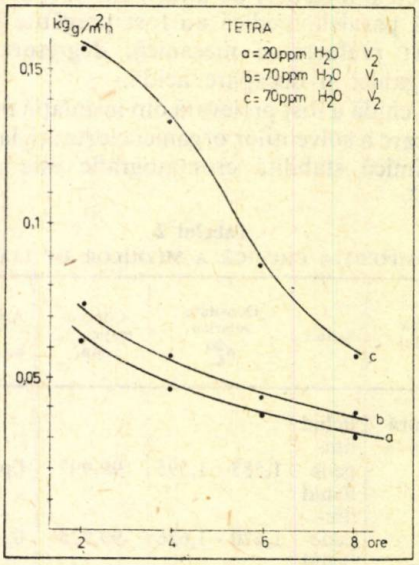


Fig. 6. Influența condițiilor hidrodinamice asupra vitezei de coroziune a alamei, la 25°C.

Tabelul 3

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI TETRACLORURII DE CARBON REGIM STAȚIONAR, $t = 25°C$.

Denumirea materialului	Timp imersie, h	Compoziție chimică, %				
		H_2O p.p.m.	Tetraclorură de carbon	Tricloretilenă	Percloretilenă	Clormetani
OL 37	—	120	99,94	—	—	—
OL 37	48	scade	99,87	0,01	0,04	0,04
OL 37	96	↓	99,84	0,03	0,06	0,06
OL 37	144	71	99,79	0,03	0,10	0,07
W 1.4300	—	120	99,92	—	—	—
W 1.4300	48	scade	99,86	0,01	—	0,01
W 1.4300	96	↓	99,71	0,02	—	0,02
W 1.4300	144	80	99,33	0,03	—	0,02
Alamă	—	50	99,95	—		
Alamă	48	scade	99,81	0,01	0,09	0,04
Alamă	96	↓	99,58	0,01	0,36	0,05
Alamă	144	30	99,27	—	0,65	0,08

Influența condițiilor hidrodinamice asupra vitezei de coroziune pentru tetraclorura de carbon cu conținut de 20 și 40 p.p.m. H_2O și vitezele de agitare V_1 și V_2 ($V_1 = 900$ rot./min, iar $V_2 = 1400$ rot./min) este redată în figura 4, din care se constată că, la viteze mai mari de agitare, și coroziunea este mai intensă. Valorile indicelui gravimetric de coroziune sînt de același ordin de mărime ca și în cazul regimului staționar, dar la 60°C, ceea ce permite să se afirme că temperatura și condițiile hidrodinamice acționează în același sens.

În cazul alamei, în mediu de tetraclorură de carbon, la 25°C, regim staționar și conținut în apă de 20 p.p.m., în aspectul exterior al epruvetelor nu s-a

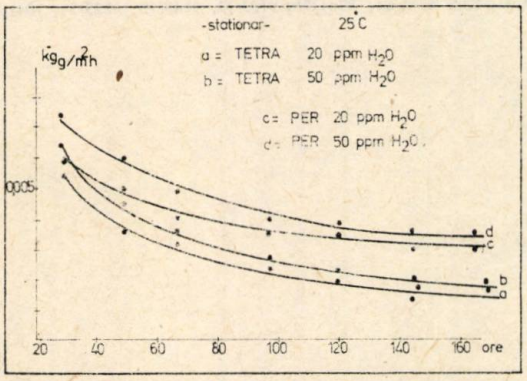


Fig. 7. Influența umidității din solvent asupra vitezei de coroziune a oțelului inoxidabil W_1 4300 în diverși solvenți, la 25°C.

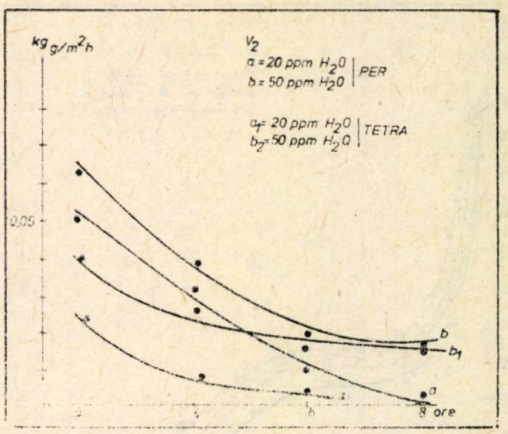


Fig. 8. Influența condițiilor hidrodinamice asupra vitezei de coroziune a oțelului inoxidabil W.I. 4300 în diverși solvenți, la 25°C.

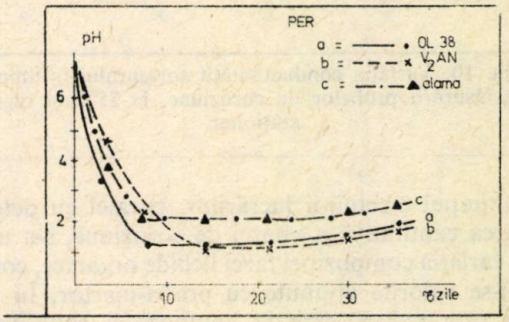


Fig. 9. Variația *p*H-ului soluției de solvent în timpul desfășurării probelor de coroziune, la 25°C și regim staționar.

constatat nici un fel de modificări, iar determinările gravimetrice efectuate nu au dus la obținerea unor valori sesizabile ale vitezei de coroziune în timp. Creșterea conținutului de apă la 70 p.p.m., în aceleași condiții de lucru, are acțiune corosivă mai pronunțată asupra alamei, valorile medii ale indicelui gravimetric de coroziune fiind redate în figura 5. Influența condițiilor hidrodinamice asupra vitezei de coroziune este redată în figura 6, în care se prezintă variațiile medii ale indicelui gravimetric de coroziune în timp, pentru un conținut în umiditate al solventului de 20 p.p.m. H_2O, pentru viteza de agitare V_2, și de 70 p.p.m. H_2O, pentru vitezele de agitare V_1 și V_2. Din figură se observă descreșterea vitezei de coroziune în timp pentru aceeași valoare a umidității în solvent și aceeași viteză de agitare. La viteze diferite de agitare, valoarea indicelui gravimetric de coroziune crește cu mărirea conținutului în apă și cu viteza de agitare.

În cazul oțelului inoxidabil austenitic W 1.4300, pentru același conținut în apă în tetraclorură de carbon, indicele gravimetric de coroziune scade în timp. Creșterea conținutului de apă în solvent determină mărirea valorii kg^- conform figurii 7. Condițiile hidrodinamice favorizează desfășurarea procesului de coroziune. La agitare puternică, V_2 și valori mari ale umidității, viteza de coroziune crește așa cum se vede în figura 8.

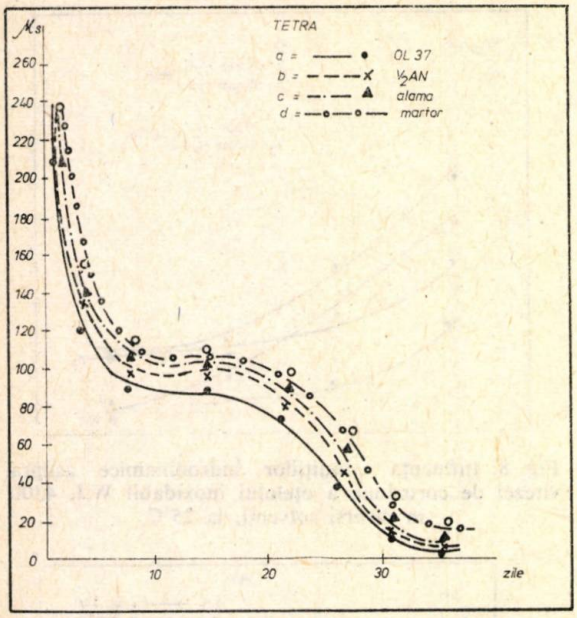


Fig. 10. Variaţia conductivităţii solventului în timpul desfăşurării probelor de coroziune, la 25°C şi regim staţionar.

În timpul efectuării lucrărilor, paralel cu determinarea cantitativă a vitezei de coroziune, s-a urmărit şi variaţia compoziţiei fazei lichide organice, comparîndu-se valorile obţinute cu proba-martor. În tabelul 3 este redată variaţia compoziţiei soluţiilor de tetraclorură de carbon în timpul determinării vitezei de coroziune pe eşantioane din oţel carbon OL 37, alamă şi oţel inoxidabil austenitic W 1.4300.

Din tabel se observă scăderea conţinutului în tetraclorură de carbon şi apă, paralel constatîndu-se apariţia unor produse, ca: percloretilena, tricloretilena, cloretani, clormetani etc., a căror concentraţie medie creşte în timp. Concomitent s-a efectuat şi măsurarea variaţiei în timp a valorii *p*H-ului şi conductivităţii solventului. Variaţia valorilor medii ale *p*H-ului sînt redate în figura 9, iar ale conductivităţii în figura 10. Din alura curbei de variaţie a *p*H-ului în timp se observă trecerea bruscă de la *p*H iniţial neutru la *p*H acid în primele 5—7 zile, după care valoarea *p*H-ului tinde foarte lent spre cea iniţială (*p*H = 7). Alura curbei de variaţie în timp a conductivităţii prezintă de asemenea o scădere bruscă în primele 5—7 zile, după care valoarea se menţine aproximativ constantă, ca apoi să scadă pînă la valori sub 10—20 μs, valori care sînt mai mici decît valorile iniţiale de circa 20—25 de ori.

Pentru ceilalţi solvenţi testaţi, percloretilenă şi tricloretilenă, indicii gravimetrici de coroziune, respectiv viteza de coroziune, variază în mod analog, curbele avînd în general aceeaşi alură, materialele testate încadrîndu-se în aceeaşi grupă de stabilitate, ca şi în cazul tetraclorurii de carbon.

Concluzii

Din interpretarea datelor experimentale, respectiv din corelarea variaţiei în timp a vitezei de coroziune cu modificările caracteristicilor fizico-chimice ale solvenţilor pentru materialele metalice testate, se pot deduce următoarele concluzii generale:

— procesul de coroziune are loc în medii de solvenţi organici cloruraţi şi se desfăşoară cu viteză mai mare în cazul oţelului carbon OL 37, decît în cazul alamei sau al oţelului inoxidabil austenitic W 1.4300 (V_2AN);

— creşterea umidităţii solventului, a temperaturii de lucru, precum şi condiţiile hidrodinamice mai severe determină creşterea vitezei de coroziune;

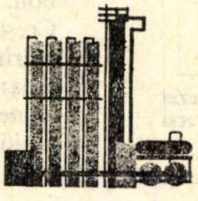
— în timpul experimentării, compoziţia solventului suferă modificări prin micşorarea concentraţiei acestuia şi a conţinutului de umiditate concomitent cu apariţia unor produse secundare;

— solventul iniţial neutru (*p*H = 7) trece brusc spre valori puternic acide (*p*H = 1,5—3), după care manifestă o tendinţă lentă de revenire în timp la valoarea iniţială;

— conductivitatea solventului suferă modificări importante în timp.

Bibliografie

1. IVĂŞCAN, ŞT. şi FILIP, V. A 5-a Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată, Bucureşti, 1—4 sept. 1976.
2. HEITZ, E. Advances in Corrosion Science and Technology Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, 4, 1974, p. 150—225.
3. HEITZ, E., HUKOVIC, M. şi MAIER, K. H. Werkstoffe und Korrosion **16**, 1965, p. 178.
4. HEITZ, E. şi MAYSENBURG, M. M. Werkstoffe und Korrosion, **16**, 1965 p. 578.
5. RADOVICI, O., PLEŞEANU, I. şi CONSTANTINESCU, A. Revista de coroziune **1**, nr. 2, 1971, p. 76.
6. RADOVICI, O., şi ROMAN, E. Revista de coroziune **2**, nr. 1, 1972, p. 18.
7. VITALIS, L. Korrozios figyelö XVIII, nr. 2, 1977, p. 51—55.
8. HEITZ, F. şi KYRYAZIS, C. Ind. Eng. Chem. Prod. Rev. Dev. **17**, nr. 1, 1978, p. 37.
9. * * * STAS 6976/64; 8761/70; 9133/72, 9148/72; 9823/74; 7041/70.



LIGIA STOICA
CORNELIA BEJAN
RODICA V. CĂTUNEANU
ILEANA NICULESCU

Studiul decolorării apelor reziduale din vopsitorii prin ozonizare și flotație

II. Decolorarea prin flotație a soluțiilor de colorant

C.Z. 628,543:667.2

În articol se prezintă cercetările efectuate pentru purificarea apelor cu conținut ridicat de coloranți, prin procedeul flotației. S-au studiat 6 coloranți, stabilindu-se condițiile optime de lucru pentru a obține o purificare avansată a apelor.

The researches for the purification by flotation of waters with a high content of dyes are described. Four types of dyes are studied, establishing the optimum conditions for a higher efficiency of the process.

В статье представляются осуществленные исследования для очистки вод с повышеным содержанием красителей. флотационном дейст действие. Исследованы 6 красителей, устанавливая оптимальные условия работы для получения повышенной очистки вод.

Din lucrările anterioare [1, 2] au reieșit preocupări actuale ale cercetătorilor din domeniul depoluării apelor spre studierea, în vederea aplicării în practică, a unor tehnologii noi sau a unor tehnologii combinate: ozonizare, ozonizare — aerare, flotație, coagulare — flotație ș.a. În ceea ce privește aplicarea decolorării prin flotație, în literatură se menționează rezultate interesante [8, 9, 12].

Astfel, K o z h a n o v și colaboratorii [3] propun un procedeu combinat de îndepărtare a coloranților, detergenților și sărurilor de crom în trei trepte: reducerea $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ în mediu acid, urmată de precipitarea $Cr(OH)_3$ la $pH = 8-8{,}5$ și de flotația precipitatului pe care se adsorb substanțe organice, coloranți și detergenți.

Y a m a d a H i r o s k i [4] propune un procedeu combinat de complexare — precipitare — flotație, urmat de un tratament biologic al apelor încărcate cu coloranți.

Alți cercetători [5—9] relevă avantajele flotației față de alte metode de decolorare, luînd în considerare simplitatea și economicitatea acesteia.

Înscriindu-se pe linia preocupărilor actuale, de introducere în practică a unor tehnologii de decolorare cu eficiență maximă, lucrarea prezintă rezultatele cercetării privind separarea prin flotație cu aer dispersat a unui grup de coloranți (6) reprezentativi utilizați în vopsitorii.

Dintre variantele de flotație definite în funcție de tipul coligandului [8, 12], autorii s-au orientat spre flotația precipitatelor, care prezintă unele avantaje de interes practic, și anume: eficiență maximă ($R \geqslant \geqslant 90\%$) într-un timp de flotație de 1—2 min, consum substoichiometric de reactivi colectori raportat la speciile inițiale ale coligandului, formarea unor spume colapsate ș.a. [10, 11].

Dr. ing. LIGIA STOICA, dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU și dr. ing. ILEANA NICULESCU, Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

1. Partea experimentală

Pornind de la structura coloranților aleși [2], care în majoritate conțin grupări — SO_3Na, cu excepția colorantului Remazol Brill blau, ce conține grupări funcționale foarte apropiate și un ciclu antrachinonic, și a colorantului Indantren marine blau format din nuclee condensate, s-au efectuat încercări preliminare pentru stabilirea colectorilor.

Colectorii — substanțe cu structură heteropolară, puternic superficial activ —, prin grupările polare, trebuie să formeze cu speciile ionice sau moleculare extractibile prin flotație complecși insolubili de tip ioni—pereche sau de coordinare [1].

S-a presupus, deci, o interacțiune posibilă a grupărilor anionice a coloranților cu colectori cationici.

În acest sens s-au testat colectori cationici din clasa sărurilor cuaternare de amoniu și a sărurilor de piridiniu.

Rezultate bune s-au obținut cu colectorii clorură de octadeciltrimetilamoniu $[(CH_3)_3N\ C_{18}H_{37}]\ Cl$ — notată cu *A* — și bromură de cetilpiridiniu $[C_{16}H_{33}\ C_5H_5N]\ Br$ — notată cu *B*.

Ambii colectori au o solubilitate bună în amestec etanol—apă, iar prin grupările cation — active pot forma complecși de tip ioni — pereche cu grupările anionice [1] ale coloranților studiați.

Folosirea $Al_2(SO_4)_3$ cu rol de coagulant și, respectiv, a suportului $Al(OH)_3$ [1] are în vedere, pe de o parte, proprietățile adsorbante ale acestuia din urmă, deci separarea, odată cu acesta și a altor substanțe organice, iar pe de altă parte, scurtarea timpului de flotație, prin trecerea de la flotația ionică la flotația precipitatelor.

S-au studiat coloranții 1, 4, 5, 7, 8, 9 prezentați în nota I [2], urmărindu-se *p*H-ul optim de decolorare în timp de 1 min și consumul de coagulant și colector. Debitul de gaz se încadrează în limitele de 14—20 cm^3/min, stabilite de asemenea într-o lucrare anterioară [1].

Pentru experimentări, s-au utilizat o instalație de flotație [1], un *p*H-metru MV—85 cu electrod de sticlă și calomel, pentru controlul *p*H-ului, și un spectrofotometru Specord — pentru determinarea absorbanței soluțiilor de coloranți înainte și după flotație.

Metodologia cercetării de laborator a fost următoarea: soluțiile de colorant cu concentrații de 50—250 mg/l se tratează cu $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (soluție 10%), se reglează *p*H-ul (cu NaOH 6N), după care, sub agitare, se adaugă colector *A* (0,3% în etanol — apă, 1:2) și *B* (0,1% în etanol — apă, 1:2). Se trece soluția în celula de flotație, menținînd debitul de aer constant [1]. După un timp de flotație de 1 min se prelevează o probă din celulă, determinîndu-se direct spectrofotometric concentrația colorantului, la λ_{max}, stabilit în prealabil [2].

Eficiența decolorării *R* se calculează cu formula:

$$R = \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0}\right) 100$$

unde:

ε_t este extincția soluției de colorant după flotație;

ε_0 — extincția soluției de colorant inițiale.

2. Rezultate experimentale și discuții

Colorantul Roșu direct (1). Conține ca grupări funcționale — N = N —, $-NH_2$, $-SO_3Na$, legate de nuclee aromatice.

Are *p*H-ul optim de decolorare ($R \simeq 95\%$) cuprins între 5 și 5,5, la un raport volumetric al soluțiilor de colector de 1:1 pentru concentrații ale coagulantului de 100 mg (tabelul 1).

Cu creșterea concentrației colorantului, eficiența separării ajunge chiar la 99% (tabelul 3).

Tabelul 1

STABILIREA *p*H-ULUI OPTIM LA SEPARAREA PRIN FLOTAȚIE A COLORANȚILOR ROȘU DIRECT ȘI SUPRANOL BRILL BORDO

Condiții de lucru	Roșu direct (1)			Supranol brill bordo (4)		
	*p*H	ε	*R*	*p*H	ε	*R*, %
Volum probă: 200 cm³ Conc. colorant: 50 mg/l Coagulant: 100 mg Colector: 0,4 mg $\varepsilon_{01} = 1,62$ $\varepsilon_{04} = 1,5$	9	0,176	89,13	11	0,71	52,7
	8	0,150	90,74	9	0,70	52,7
	7	0,149	90,80	7,5	0,69	54
	5,5	0,08	95,06	5	0,37	75,3
	5	0,122	92,47	4	0,15	90
	4	0,191	88,2	3,5	0,16	89,3

Tabelul 2

STABILIREA *p*H-ULUI OPTIM LA SEPARAREA PRIN FLOTAȚIE A COLORANȚILOR BRUN ACID CROMATABIL, INDANTREN MARINE BLAU ȘI ALBASTRU DE SULF.

Colorant	Condiții de lucru	Coagulant, mg	$C_{colector}$ mg		*p*H	ε	*R*, %
			A	*B*			
Brun acid cromatabil (5)	Volum probă: 100 cm³ Conc. colorant: 50 mg/l $\varepsilon_0 = 0,72$	50	0,6	0,2	6	0	100
					5,5	0,015	97,9
					5	0,12	83,3
		50	—	0,2	4,5	0,04	94,4
				0,25	4	0	100
				0,2	8	0,25	65,2
Indantren marine blau (7)	Volum probă: 100 cm³ Conc. colorant: 50 mg/l $\varepsilon_0 = 0,36$	100	0,6	0,2	6	0,28	22,2
					9	0,14	61,1
					12	0,025	84,4
		50	0,6	0,2	12	0,05	86,1
				0,3	12	0,045	87,1
			0,3	0,1	12	0,06	83,3
			0,15	0,5	12	0,21	41,7
Albastru de sulf (8)	Volum probă: 100 cm³ Conc. colorant: 50 mg/l $\varepsilon_0 = 0,256$	50	0,6	0,2	5,5	0,035	86,5
					2,5	0,03	88,5
					2,0	0,06	76,9

Colorantul Supranol brill bordo B (4). Are o structură relativ asemănătoare cu a Roşului direct, privind existenţa grupării $-SO_3Na$; de aceea s-au utilizat aceiaşi reactivi colectori.

*p*H-ul optim (conform tabelului 1) este cuprins între 3,5 şi 4, raportul volumetric al colectorului este de 1:1, pe întregul domeniu de concentraţii ale colorantului.

Se remarcă totuşi o instabilitate a spumei şi o uşoară tendinţă de redispersare a complexului insolubil format între colorant şi colector, probabil ca urmare a unei interacţiuni mai slabe între aceştia.

Colorant Brun acid cromatabil (5). Are o structură mai simplă decît coloranţii 1 şi 4, privind nucleele aromatice, dar conţine grupările $-COO^-$, $-SO_3^-$ alături de grupările: $-OH$, $-N=N-$, $-NH-$.

Presupunînd că şi în acest caz grupările anion — active pot forma complecşi de tip ioni — pereche cu colectori cationici, s-a studiat influenţa *p*H-ului şi raportul colorant colector (tabelul 2).

Se obţine o decolorare completă la *p*H cuprins între 4 şi 6.

La $pH > 7$ spuma este voluminoasă, iar eficienţa decolorării este minimă.

Se remarcă o decolorare completă şi în cazul folosirii unui singur colector — colectorul *B* —, justificînd astfel stabilirea consumului numai pentru acesta. Pentru concentraţii mai mari ale colorantului se folosesc cantităţi proporţionale de reactivi colectori.

Colorant Indantren marine blau (7). Are o structură condensată, formată din nuclee benzenice, cu grupare $=O$ şi $-O-CH_3$, de aceea s-a presupus o mai mică probabilitate de a se separa prin flotaţie cu colectorii aleşi. S-a constatat, însă, că flotează cu rezultate bune, dacă se asigură o reglare corespunzătoare a *p*H-ului (~ 12) şi un consum optim de colector (tabelul 2).

Colorant Albastru de sulf (8). Are o structură complexă datorită închiderii unor heterocicluri cu atomi de sulf, în care nu sînt însă implicate grupările sulfonice.

Pornind de la acest considerent, s-a presupus o separare prin flotaţie, la $pH < 7$, cu cei doi colectori. Avînd în vedere că soluţia de colorant are $pH = 5{,}5$ s-au efectuat încercări chiar la acest *p*H, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2. Se constată că, pe măsură ce creşte concentraţia colorantului, eficienţa maximă a separării se deplasează spre $pH = 4$ şi că proporţional cu scăderea *p*H-ului creşte instabilitatea spumei.

Colorantul Remazol brill blau (9) nu s-a putut separa cu regimul de reactivi aplicat celorlalţi coloranţi studiaţi. Aceasta s-ar putea datora structurii colorantului, care conţine un număr mare de grupări funcţionale apropiate, între care se stabilesc interacţiuni de schimb ce depăşesc interacţiunea cu colectorul cationic.

Deci, din cei 6 coloranţi studiaţi, 5 se pot îndepărta prin flotaţie cu eficienţe de $\sim 90\%$, la două valori ale *p*H-ului:

— *p*H 4 —5,5 — pentru coloranţii 1, 4, 5, 8;
— *p*H $\sim$ 12 — pentru colorantul 7.

Este de presupus că grupul coloranţilor (1, 4, 5, 8) formează complecşi insolubili prin grupările anionice ($R-SO_3^-$ sau $R-COO^-$) cu gruparea cation — activă a colectorului, complecşi care se concentrează în spumă, asigurînd astfel o decolorare rapidă ($t =$ = 1 min). În sprijinul acestei afirmaţii sînt modificările din spectrul în IR al complexului colorant 5 — colector *B*, faţă de spectrul IR al colorantului 5, în domeniul frecvenţei vibraţiei de valenţă ν_{S-O} şi ν_{C-O} [13].

Tabelul 3

EFICIENŢA SEPARĂRII (*p*H-UL OPTIM) LA DIFERITE CONCENTRAŢII ALE COLORANTULUI ROŞU DIRECT ŞI ALBASTRU DE SULF-

Colorant	Conc. colorant, mg/l	Coagulant, mg	Colector, mg		ε	*R* %
			A	*B*		
Roşu direct	50	100	0,2	0,2	0,08	95,6
	125		0,45	0,15	0,112	99
	250		0,6	0,3	0,075	99
	500	200	1,2	0,4	0,2	98,8
Albastru de sulf	50	50	0,6	0,2	0,02	92,3
	100				0,04	93,8
	250	100	1,2	0,4	0,042	96,7

În privinţa colorantului (7) cu structură condensată, se presupune o interacţiune de tip coordinativ, prin electronii neparticipanţi ai oxigenului cu gruparea cation — activă a colectorului.

Astfel, se poate aprecia că şi alţi coloranţi cu structuri asemănătoare celor studiaţi se pot separa prin flotaţie la condiţiile stabilite în privinţa *p*H-ului optim, al consumului de coagulant şi de colector.

Aceasta permite aplicarea aceloraşi colectori la cele două valori ale *p*H-ului pe ape impurificate cu diferiţi coloranţi, aşa cum sînt, de altfel, apele reziduale din vopsitorii.

Rezultatele obţinute pe probe de ape reziduale confirmă studiul efectuat pe soluţiile de coloranţi, reuşind să se realizeze o decolorare completă în timp de 1 min şi cu un consum redus de colector (tabelul 4).

Comparînd eficienţa decolorării prin flotaţie cu ozonizarea, ambele metode conduc la rezultate bune, fiind însă limitate de anumite caracteristici structurale ale coloranţilor. Avantajul nefolosirii de reactivi colectori în cazul ozonizării este afectat de decolorarea în timp mai lung cu consum de energie electrică corespunzător, dar este comparabil cu al flotaţiei în timp de 1 min a complecşilor insolubili colorant — colector.

3. Concluzii

Prin studiul efectuat se prezintă un nou domeniu de aplicare a flotaţiei precipitatelor, şi anume separarea unor coloranţi existenţi în ape reziduale.

Consumul redus de reactivi (indigeni), folosirea unei instalaţii de flotaţie în care se pot adapta con-

Tabelul 4

DECOLORAREA PRIN FLOTAȚIE A UNOR PROBE DE APE REZIDUALE PROVENITE DIN VOPSITORIILE DE MĂTASE.

Nr. probei	Caracteristici apă reziduală		Flotație				
					colector*		
	pH	grad de culoare	pH	coagulant* mg	A, mg	B. mg	grad de culoare
1	5,5	180	5,5	100	0,3	0,3	0
2	6,5	280	4,5	100	0,3	0,3	0
3	6,5	240	4—4,5	100	0,6	0,6	10
4	6,5	100	4	—	0,3	0,3	10
5	9,5	180	11,5	100	0,3	93	0
	5	180	12	50	0,3	93	0

* Volum probă: 100 cm³ (apă reziduală).

dții de flotație diferite, precum și posibilitatea îndepărtării din ape odată cu coloranții și a altor agenți impurificatori (anorganici și organici) argumentează pentru o prioritate a flotației în suita tehnologiilor actuale de epurare a apelor reziduale.

Bibliografie

1. STOICA, L. și DUCA, A., Separarea prin flotație a colorantului Albastru microdis existent în unele ape reziduale, Rev. chim. 31, nr. 11, 1980.
2. BEJAN, C., STOICA, L., CĂTUNEANU, R., și NICULESCU, Il. Studiul decolorării apelor reziduale din vopsitorii prin ozonizare și flotație. Rev. Chem, 31, nr. 12, 1980.
3. KOZHANOV, V.A. ș.a. Nauchn. Oc. Technol. Obrab. Vody 2, 25, 1975; C.A. 88/78527 p.
4. YAMADA HIROSHI, Daichi Zogyo Seyaku Shaho, 378, 4—11; 1975. C.A. 88/24, 176591 z.
5. DIETRICH, K.R., C.A. 88/26, 197030 f.
6. ALAVEDA, R., Rev. Quim. Text 42, 41 1977; C.A. 88, 54626 u.
7. O'NEILL, Y., J. Water Pollut. Control. Proc. 119 (1975) C.A. 88/12, 78625 u.
8. LEMLICH, R., Adsorbtive bubble separation techniques Academic Press, London, 1972.
9. CLARKC, A. și WILSON, J. D., Separ. and purif. methods, 7 nr. 1, 1978, p. 55—48.
10. MAHNE, E. J. și PINFOLD, T. D., Chem. Ind. 23, 1966, p. 1290.
11. RUBIN, J. A. și JOHNSON, J. D., Ind. Engn. Chem. Proces Dessing. Developp. 5, nr. 4, 1968, p. 368.
12. SEBBA, F., Ion flotation, Elsevyer New York, 1962.
13. STOICA, L., BEJAN, C., CĂTUNEANU, R. și NICULESCU, I., „Studiul decolorării apelor reziduale din vopsitorii prin flotație și ozonizare" Sesiune de comunicări, Institutul politehnic, București, oct. 1980.

* * *

recenzie

V. VINTU, R. MIHAIL, V. MACRIS, GH. IVANUȘ: **Piroliza hidrocarburilor**, Ed. tehnică, București, 1980, 347 p.

Sub denumirea „piroliza hidrocarburilor" sînt grupate în literatură studiile referitoare la descompunerea termică, omogenă sau catalitică, a hidrocarburilor, iar în tehnică tehnologia de fabricare a olefinelor cu greutate moleculară mică, în principal a etenei, utilizînd ca materii prime fracțiuni petroliere diverse.

În cele 10 capitole ale monografiei analizate sînt tratate principalele aspecte legate de termodinamica, cinetica, mecanismul de reacție, ingineria procesului inclusiv separarea produselor de piroliză, modelarea matematică a procesului pe bază de modele moleculare și radicalice, aspecte economice și conjuncturale în contextul crizei energetice și a creșterii costului țițeiului.

Descompunerea termică a hidrocarburilor, începînd din 1930 și pînă în prezent a constituit obiectul unor cercetări fundamentale de importanță cu totul deosebită, contribuind în mod hotărîtor la fundamentarea teoriei reacțiilor radicalice, înlănțuite. De aceste studii sînt legate numele unor savanți de reputație mondială: Rice, Hinshelwood, Semenov, Dintes, Nametkin ș.a. După 1944 aceste cercetări dobîndesc și o importanță practică excepțională „cracarea cu vapori de apă a hidrocarburilor" devenind tehnologia conducătoare în industria petrochimică. Se obțin pe această cale simultan etena, propena, mono și diolefinele C_4 și C_5, benzen, toluen, xilen, stiren, inden și naftaline. În prezent etena a ajuns pe locul întîi, iar benzenul pe locul doi ca tonaj între materiile prime utilizate în industria petrochimică.

Cercetările teoretice ca și cele de interes tehnologic s-au extins treptat asupra unei game largi de hidrocarburi, de la etan la distilatul de vid cuprinzînd aspecte legate de termodinamica, cinetica și mecanismul de reacție, modelarea matematică a procesului, perfecționarea reactoarelor, separarea și valorificarea superioară a produselor de reacție, elaborarea de procedee noi de piroliză ca hidropiroliza, piroliza catalitică în sistem omogen și eterogen, piroliza în plasmă sau cu vapori de apă supraîncălziți.

În ultimii ani studiile cinetice și de modelare au trecut de la hidrocarburi individuale la amestecuri binare și multicomponente, iar tehnica modernă de calcul disponibilă în prezent a permis rezolvarea unor modele cinetice foarte complicate și precizarea pe această cale a compoziției produselor de reacție.

Au fost utilizate tehnici experimentale variate și moduri diferite de calcul. Adăugînd la acestea numărul foarte mare de publicații științifice și simpozioane internaționale consacrate acestui domeniu sînt ușor de înțeles dificultățile care se ivesc la întocmirea unor lucrări de sinteză în acest domeniu.

Datele enumerate sînt analizate critic cu interesante generalizări mai ales în ceea ce privește relațiile structură — materii prime — randament în etenă și structură — constante cinetice.

Contribuții proprii ale autorilor în domeniul pirolizei hidrocarburilor își găsesc un loc important pe tot parcursul lucrării dar mai ales în capitolele referitoare la cinetică și modelare matematică.

Modul de prezentare a datelor cunoscute reușește să scoată în evidență, și acesta este poate aspectul cel mai interesant al lucrării, că numărul impresionant de studii publicate care numai în ultimele decenii depășește 2000 de titluri, nu epuizează subiectul și că cercetările fundamentale și tehnologice vor putea aduce în viitor noi și importante contribuții la cunoașterea cineticii și mecanismului reacțiilor de descompunere termică a hidrocarburilor conducînd la îmbunătățirea performanțelor instalațiilor industriale de piroliză.

Monografia „Piroliza hidrocarburilor" completează totodată un gol de mult simțit în literatura de specialitate deoarece singura carte tratînd acest subiect, publicată de Zdonik în 1971, are un caracter limitat, reprezentînd de fapt o sinteză a lucrărilor autorului.

GR. POP

IOAN SÂRGHIE
ELENA SÂRGHIE
VALERIU ŞUNEL

Parametrii de activare privind cinetica extracţiei fierului cu trifluoroacetilacetonă

C.Z. 542.61; 546.722

S-a studiat condiţiile extracţiei fierului cu: trifluoroacetilacetona în tetraclorură de carbon. Viteza de extracţie depinde de pH-ul fazei apoase, de concentraţia fierului şi a trifluoroacetilacetonei şi de temperatură. Pe baza datelor experimentale privind cinetica extracţiei fierului cu trifluoroacetilacetonă în tetraclorură de carbon, la diferite temperaturi s-au calculat parametrii de activare ai procesului de extracţie. În cazul extracţiei fierului cu trifluoroacetilacetonă parametrii termodinamici sînt dependenţi de pH-ul fazei apoase.

The conditions of the extraction of iron with trifluoroacetylacetone in carbon tetrachloride have been studied. The extraction rate depends on the pH of the aqueous phase, the concentration of iron and trifluoroacetylacetone and on temperature. The activation parameters of the extraction process have been calculated on the basis of the experimental data obtained concerning the kinetics of iron extraction with trifluoroacetylacetone in carbon tetrachloride at various temperatures of the system. In the case of iron extraction with trifluoroacetylacetone the thermodynamic parameters are dependent on the pH of the aqueous phase.

Исследованы условия экстракции железа трифлуорацетилацетоном в четырёхлористом углероде. Скорость экстракции зависит от pH водной фазы, от концентрации железа и трифлуорацетилацетона и от температуры. На основе экспериментальных данных по кинетики экстракции железа при различных температурах были вычислены активационные параметры процесса экстракции. Для экстракции железа трифлуорацетилацетоном термодинамические параментры являются зависимыми от pH водной фазы.

Într-o serie de lucrări anterioare s-a studiat cinetica şi mecanismul extracţiei fierului cu benzoilacetonă [1], dibenzoilmetan [2], şi tenoiltrifluoroacetonă [3]. Din datele cinetice s-au determinat parametrii de activare a procesului de extracţie a fierului cu β-dicetonele considerate [4]. Avînd în vedere că echilibrul de repartiţie al trifluoroacetilacetonatului feric în tetraclorură de carbon se realizează lent, autorii au cercetat cinetica procesului de extracţie.

Partea experimentală

Soluţia de perclorat feric, folosită pentru extracţie, s-a obţinut din azotat feric prin tratare la cald cu acid percloric. Excesul de acid se evaporă, iar lichidul siropos obţinut se evaporă de cîteva ori cu apă distilată pînă cînd se obţine o soluţie slab acidă. Soluţia de perclorat feric astfel obţinută s-a adus la flacon cotat şi s-a standardizat gravimetric.

Pentru extracţie se utilizează o probă de 20 cm^3 soluţie apoasă ce conţine 108 μg Fe(III)/cm^3, avînd o tărie ionică constantă ($\mu = 0{,}1$) corectată cu acid percloric 1 N, hidroxid de sodiu 1 N şi perclorat de sodiu 0,5 N, echilibrată cu o soluţie de trifluoroacetilacetonă (HA) în tetraclorură de carbon (0,1 moli/l).

Amestecarea fazelor s-a realizat cu ajutorul unui aparat termostatat de agitare prin rotire, ce permite variaţia vitezei de agitare [3].

Probele pentru determinarea cantitativă au fost colectate din faza apoasă. Fierul s-a determinat spectrofotometric, utilizîndu-se reacţia cu 1,10-fenantrolina [5]. Determinările au fost realizate cu spectrofotometrul VSU-2 Carl Zeiss-Jena. Pentru o serie de experimente suplimentare s-a utilizat şi spectrofotometrul de absorbţie atomică PYE UNICAM SP 90A-Series 2. *p*H-ul fazei apoase, înainte şi după extracţie, a fost măsurat cu *p*H-metrul 26 Radiometer-Copenhagen.

Calculul mărimilor ce caracterizează procesul de extracţie s-a făcut cu relaţia:

$$E = \frac{100\ D}{D + V_a/V_0} \qquad (1)$$

în care, E este procentul de extracţie, D este coeficientul de repartiţie iar V_a şi V_0 reprezintă volumul fazei apoase şi respectiv a celei organice.

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, şi dr. chim. VALERIU ŞUNEL, Institutul politehnic, Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr, chim. ELENA SÂRGHIE, Institutul de medicină şi farmacie, Iaşi, Facultatea de farmacie.

Rezultate şi discuţii

Studiind procesul de extracţie la diferite viteze de agitare, menţinînd ceilalţi parametri constanţi, se constată că la o viteză de agitare mai mare de 40 rot./min procesul este independent de viteza de agitare. Toate determinările experimentale au fost conduse la o viteză de agitare egală cu 60 rot./min.

Rezultatele experimentale dovedesc că viteza de extracţie a trifluoroacetilacetonatului feric este dependent de *p*H-ul fazei apoase, de temperatura sistemului şi de concentraţia reactivului HA.

Menţinînd ceilalţi parametri constanţi, se constată că procentul de extracţie al fierului funcţie de timpul de amestecare a fazelor este dependent de *p*H-ul fazei apoase (fig. 1 şi 2).

Menţinînd constante *p*H-ul fazei apoase şi concentraţia trifluoroacetilacetonei se constată o dependenţă a cineticii de extracţie de temperatura sistemului (fig. 3—7).

Din graficele prezentate se constată că procesul de extracţie în funcţie de timp creşte odată cu creş-

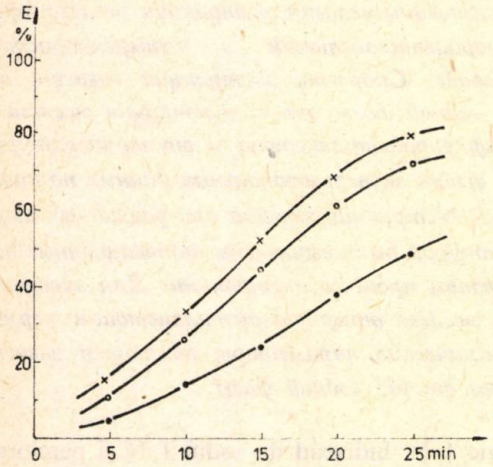


Fig. 1. Cinetica extracţiei fierului (1,93 10^{-3} M) cu trifluoroacetil-acetonă (0,1M) la 20°C:
— ● — *p*H = 1,20; — o — *p*H = 1,40; — x — *p*H = 1,54.

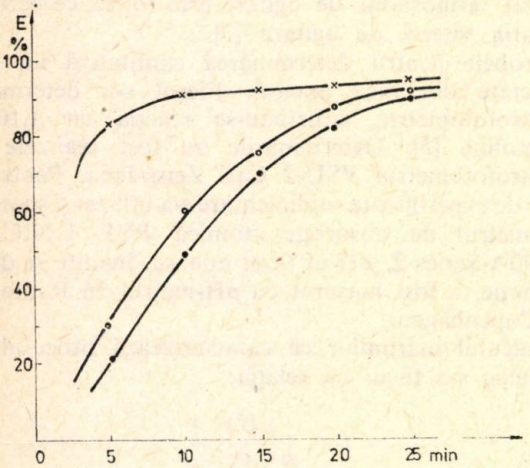


Fig. 2. Cinetica extracţiei fierului (1,93 10^{-3} M) cu trifluoroacetilacetonă (0,1 M) la 30°C:
— ● — *p*H = 1,20; — o — *p*H = 1,40; — x — *p*H = 1,54.

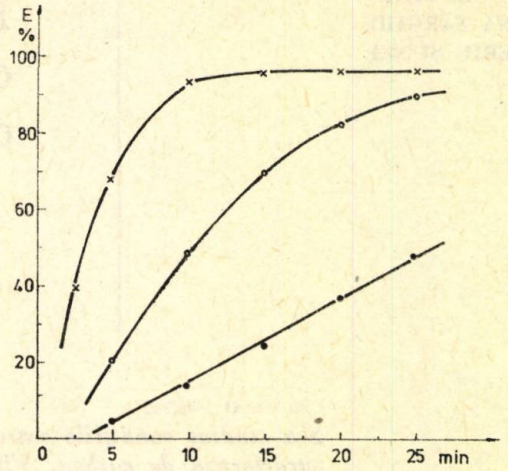


Fig. 3. Cinetica extracţiei fierului ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) cu trifluoroacetilacetonă (0,1 M) la $pH = 1{,}20$:
— ● — t = 20°C; — o — t = 31°C; — x — t = 40°C.

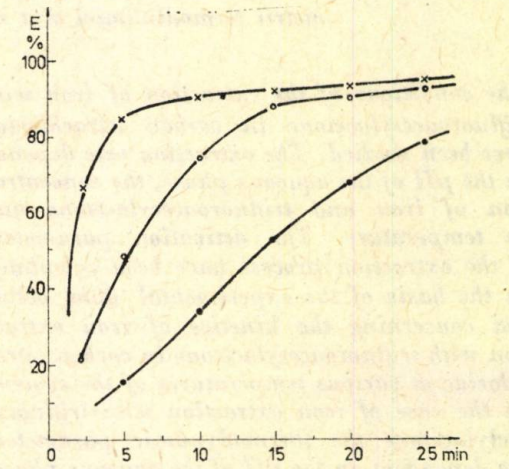


Fig. 4. Cinetica extracţiei fierului ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) cu trifluoroacetilacetonă (0,1 M) la $p\text{H} = 1{,}40$:
— ● — t = 20°C; — o — t = 30°C; — x — t = 40°C.

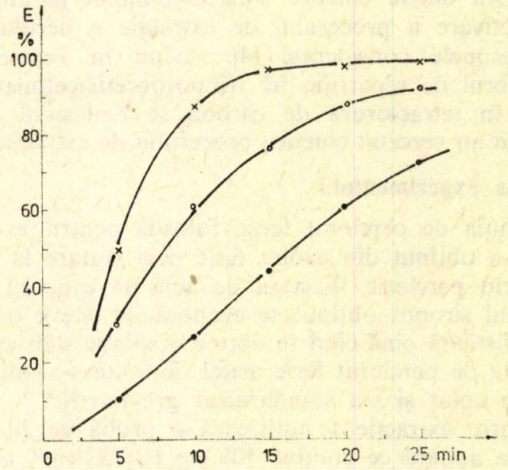


Fig. 5. Cinetica extracţiei fierului ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) cu trifluoroacetilacetonă (0,1 M) la $p\text{H} = 1{,}54$:
— ● — t = 20°C; — o — t = 30°C; — x — t = 42°C.

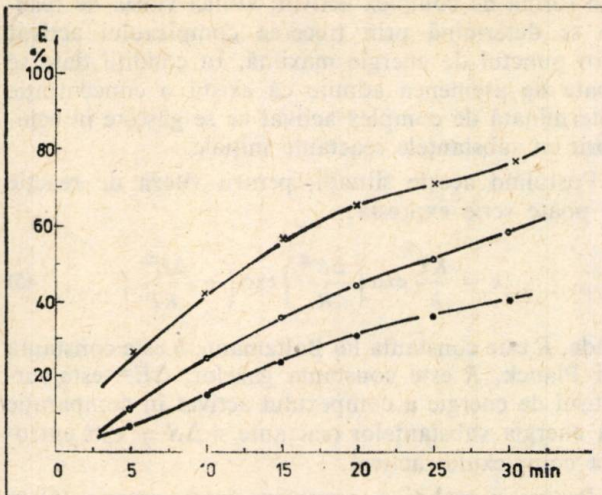


Fig. 6. Cinetica extracției fierului ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) cu trifluoroacetilacetonă (0,01 M) la pH=2,20:
— ● — $t = 20°C$; — o — $t = 30°C$; — × — $t = 40°C$

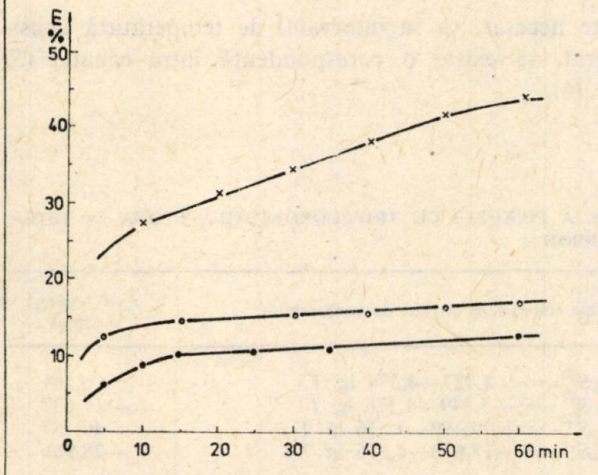


Fig. 7. Cinetica extracției fierului ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) cu trifluoroacetilacetonă (0,001 M) la pH=2,20:
— ● — $t = 20°C$; — o — $t = 30°C$; — × — $t = 40°C$.

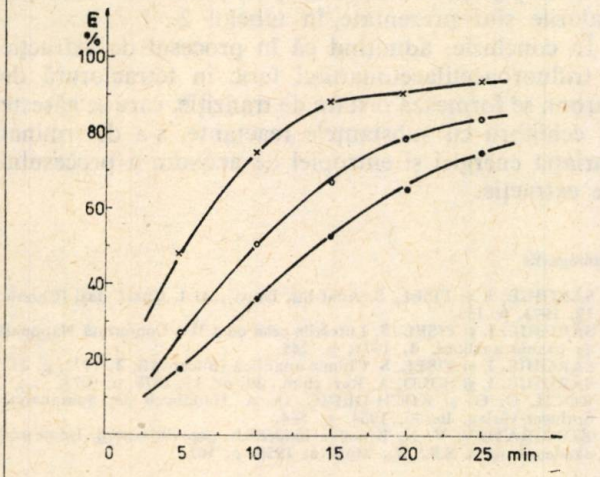


Fig. 8. Cinetica extracției fierului ($1{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) cu trifluoroacetilacetonă (HA) la pH=1,54 și t=30°C:
— ● — [HA] = 0,05 M; — o — [HA] = 0,066 M; — × — [HA] = 0,1 M.

terea pH-ului fazei apoase și a temperaturii sistemului. La o concentrație constantă a reactivului se constată că timpul necesar pentru atingerea echilibrului scade cu creșterea pH-lui fazei apoase și a temperaturii sistemului.

Mărirea concentrației trifluoroacetilacetonei în soluție de tetraclorură de carbon are ca efect micșorarea timpului pentru atingerea echilibrului (fig. 8).

Reprezentînd grafic $\lg\{[Fe]_{t=0}/[Fe]_t\} = \lg \alpha$ (în care $[Fe]_{t=0}$ și $[Fe]_t$ reprezintă concentrația ionului feric, în fază apoasă, la momentul $t = 0$ și respectiv momentul t) în funcție de timp se obțin drepte ce indică o reacție de ordin unu în raport cu fierul (fig. 9 și 10).

Mecanismul extracției este similar cu cel indicat în lucrările anterioare [1—3]. La pH-urile folosite pentru extracție se poate presupune că inițial în faza apoasă predomină specia $Fe(OH)_2^+$. Așadar viteza de extracție va fi determinată de viteza de formare a complexului conform echilibrului:

$$Fe(OH)_2^+ + A^- \rightleftarrows Fe(OH)A^+ + OH^- \qquad (2)$$

Din graficele prezentate în figurile 3—6 ce reprezintă procentul de extracție în funcție de timp, la diverse condiții de extracție, se determină timpul

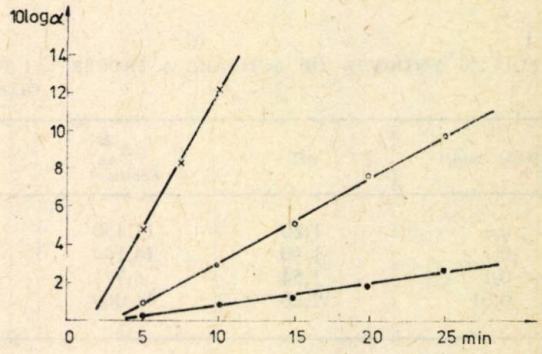


Fig. 9. Dependența lg α funcție de timp la pH=1,20 și [HA] = 0,1 M:
— ● — $t = 20°C$; — o — $t = 31°C$; — × — $t = 40°C$.

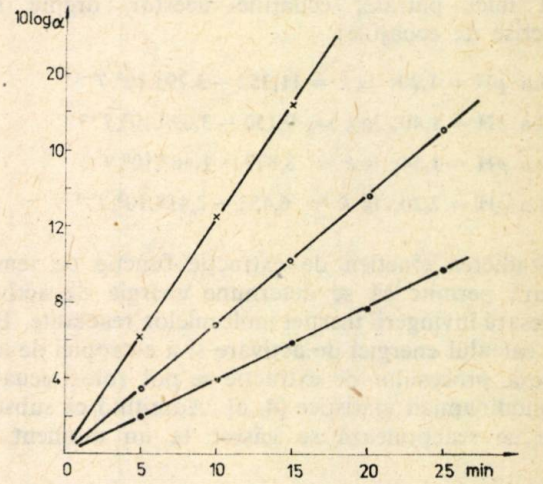


Fig. 10. Dependența lg α funcție de timp la pH=2,20 și [HA] = 0,01 M:
— ● — $t = 20°C$; — o — $t = 30°C$; — × — $t = 40°C$.

Tabelul 1

CONSTANTA VITEZEI DE EXTRACȚIE A FIERULUI CU TRIFLUOROACETILACETONĂ ÎN TETRACLORURĂ DE CARBON

Nr. crt.	$[Fe^{+3}]$, mol/l	$[HA]_0$, mol/l	pH, final	$T°K$	$t^1/_2$, min	k, min^{-1}
1	0,00193	0,1	1,20	293	26,0	0,0266
2	0,00193	0,1	1,20	304	10,0	0,0693
3	0,00193	0,1	1,20	313	3,7	0,1870
4	0,00193	0,1	1,40	293	16,5	0,0420
5	0,00193	0,1	1,40	303	8,0	0,0866
6	0,00193	0,1	1,40	313	3,5	0,1980
7	0,00193	0,1	1,54	293	14,5	0,0478
8	0,00193	0,1	1,54	303	5,5	0,1260
9	0,00193	0,1	1,54	315	3,0	0,2310
10	0,00193	0,01	2,20	293	39,0	0,0178
11	0,00193	0,01	2,20	303	24,0	0,0289
12	0,00193	0,01	2,20	313	12,7	0,0546

pentru o extracție de 50% ($t_{1/2}$) cu ajutorul căruia s-a calculat constanta vitezei de extracție.

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} \qquad (3)$$

Valorile constantei vitezei de extracție sînt prezentate în tabelul 1. Rezultatele experimentale dovedesc o dependență liniară a constantei de viteză în funcție de temperatură. După corecția prin metoda celor mai mici pătrate, ecuațiile acestor drepte sînt descrise de ecuațiile:

$$\begin{aligned}
&\text{La } pH = 1{,}20;\ \lg k = 11{,}352 - 3{,}793.10^3.T^{-1}\\
&\text{La } pH = 1{,}40;\ \lg k = 9{,}150 - 3{,}090.10^3.T^{-1} \qquad (4)\\
&\text{La } pH = 1{,}54;\ \lg k = 3{,}879 - 1{,}467.10^3.T^{-1}\\
&\text{La } pH = 2{,}20;\ \lg k = 6{,}455 - 2{,}418.10^3.T^{-1}
\end{aligned}$$

Studierea cineticii de extracție funcție de temperatură permite să se determine energia de activare necesară învingerii inerției moleculelor reactante. Pentru calculul energiei de activare și a entropiei de activare a procesului de extracție se pot folosi ecuațiile termodinamicii statistice [4, 6]. Admițînd că substanțele ce reacționează se găsesc la un moment dat sub formă de complex activat, atunci viteza de reacție se determină prin trecerea complexului activat prin punctul de energie maximă. În condiții date se poate de asemenea admite că există o concentrație determinată de complex activat ce se găsește în echilibru cu substanțele reactante inițiale.

Postulînd aceste situații, pentru viteza de reacție se poate scrie expresia:

$$k = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}\right) \qquad (5)$$

unde, K este constanta lui Boltzmann, h este constanta lui Planck, R este constanta gazelor, $\Delta E^{\neq}$ este surplusul de energie a compexului activat în comparație cu energia substanțelor reactante și $\Delta S \neq$ este entropia complexului activat.

Pentru a stabili o apropiere între ecuația (5) și ecuația lui Arrhenius

$$k = A \exp\left(\frac{\Delta E^{\neq}_{ex}}{RT}\right) \qquad (6)$$

este necesar, ca în intervalul de temperatură considerat, să existe o corespondență între ecuația (5) și (6).

Tabelul 2

ENERGIA ȘI ENTROPIA DE ACTIVARE A PROCESULUI DE EXTRACȚIE A FIERULUI CU TRIFLUOROACETILACETONĂ ÎN TETRACLORURĂ DE CARBON

[HA] mol/l	pH	$\Delta E^{\neq}_{ex}$ Kcal/mol	Dependența entropiei de activare de temperatură	$\Delta S^{\neq}$ (20°C) u.e./mol
0,1	1,20	17,350	$\Delta S^{\neq} = 4{,}727 - 4{,}576 \lg T$	— 6,561
0,1	1,40	14,140	$\Delta S^{\neq} = -5{,}349 - 4{,}576 \lg T$	—11,637
0,1	1,54	6,711	$\Delta S^{\neq} = -29{,}469 - 4{,}576 \lg T$	—40,757
0,01	2,20	11,069	$\Delta S^{\neq} = -17{,}678 - 4{,}576 \lg T$	—28,966

Utilizînd relațiile (5) și (6) s-a calculat energia și entropia de activare a procesului de extracție. Valorile sînt prezentate în tabelul 2.

În concluzie, admițînd că în procesul de extracție a trifluoroacetilacetonatului feric în tetraclorură de carbon se formează o stare de tranziție, care se găsește în echilibru cu substanțele reactante, s-a determinat variația energiei și entropiei de activare a procesului de extracție.

Bibliografie

1. SÂRGHIE, I. și FIȘEL, S. Anal Sti. Univ. „Al I. Cuza" Iași (Chimie) 19, 1973, p. 133.
2. SÂRGHIE, I. și FIȘEL, S. Lucrările celei de a II-a Conferință Națională de chimie analitică, 4, 1971, p. 245.
3. SÂRGHIE, I. și FIȘEL, S. Chimie analitică (București), 2, 1972, p. 113.
4. SÂRGHIE, I. și BOLD, A. Rev. chim., 29, nr. 11, 1978, p. 1075.
5. KOCH, O. G. și KOCH-DEDIC, G. A. Handbuch der Spuranalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1964, p. 544.
6. KONDRATIEV, V. N. Kinetika himiceskih gazovîh reaczij, Isdate lstvo akademik nauk S.S.S.R., Moskva, 1958, p. 162.

* * *

ION MUNTEAN
RADU POPESCU

Determinarea conținutului de grupe CH_3 din uleiurile minerale prin spectroscopie în IR

C.Z. 543.422.4; 665.6

Banda de absorbție de la 1380 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației de deformare simetrică a grupei CH_3, a fost studiată de mai mulți autori și propusă pentru determinarea conținutului de grupe metil din uleiurile albe. În prezenta lucrare se fac unele precizări privind modul de lucru și se propune o ipoteză pe baza căreia se poate extinde metoda la uleiurile minerale totale și chiar fracțiile aromatice.

The absorption band of 1380 cm^{-1}, corresponding to the symmetrical deformation vibration of CH_3 group was studied by several authors and suggested for the determination of the methyl group content in oils. This paper presents the working procedure and suggests a hypothesis on which basis this method may be extended to total mineral oils and even to aromatic fractions.

Полоса поглащения для 1380 $см^{-1}$, соответствующая вибрации симетрического деформирования группы CH_2, была рассмотренна разными авторами и предложена для определения содержания метиловой группы в белых масслах. В настоящей работе уточняется метод работы и предлагается гипотеза позволяющая применять метод к сложным минеральным маслам и даже к ароматическим фракциям.

Conținutul, procentual sau numeric, de grupe CH_3 constituie o caracteristică importantă pentru orice analiză structurală de grup a uleiurilor minerale. Spectroscopia în IR se pretează foarte bine pentru această analiză. Printre primii care au utilizat banda de la 1380 cm^{-1} se numără: Hastings și colab. [1], Francis [2], Hughes și Martin [3], Luther și Oelert [4] iar mai recent Berthold [5]. Metoda este recomandată pentru uleiuri albe [2—4] sau parafine și ceruri petroliere [5].

Hastings și colaboratorii [1] fac observația că absorbtivitatea metilului legat direct de ciclul aromatic reprezintă jumătate din valoarea determinată pentru metilul legat de ciclu prin intermediul unui număr de atomi de carbon alifatici. Hughes și Martin [3] indică o absorbtivitate mărită de 2,8 ori a metilului atașat de un atom de carbon terțiar sau cuaternar. În privința evaluării absorbanței, unii autori utilizează absorbanța integrată [1, 3] iar alții preferă absorbanța măsurată la maximul benzii [2,4]. Pentru eliminarea influenței metilenului, Berthold [5] măsoară absorbanta față de o linie de bază, tangentă la minimumul benzii situat înspre frecvențe mari și paralelă cu abscisa.

Scopul acestei lucrări este determinarea conținutului procentual de grupe metil din uleiurile minerale atît în uleiul total, cît și în fracțiile saturate, respectiv, aromatică separate cromatografic. Pentru aceasta a fost necesar în primul rînd să se stabilească mai exact condițiile de lucru, în special concentrația uleiului în soluția de determinat și modul de evaluare a absorbanței. În continuare s-a urmărit variația absorbtivității *a*, în funcție de modul de legare a metilului în moleculă. În sfîrșit, pentru aplicarea metodei de determinare la uleiurile totale și la fracțiile aromatice, a fost făcută o anumită ipoteză care se discută.

Partea experimentală

Aparatura

Determinările au fost făcute cu un spectrofotometru UR-20 Carl Zeiss-Jena. S-a utilizat fanta *4*, viteza de rotație a prismelor 25 cm^{-1}/minut, viteza de derulare a hîrtiei 20 mm/100 cm^{-1}. S-au experimentat cuve de NaCl de 0,01 și 0,06 cm, dar pentru determinări s-a lucrat cu cuva de 0,06 cm.

Efectuarea măsurătorilor

Pentru determinarea absorbtivității *a*, s-au înregistrat spectrele a 27 hidrocarburi alese mai ales în funcție de modul de legare a metilului. Înregistrările s-au făcut în soluții de CCl_4 în concentrație de aproximativ 1%. Trebuie notat că menținerea concentrației între anumite limite are o deosebită importanță pentru reproducerea rezultatelor. În mod deosebit s-a evitat ca transmitanța I să scadă sub 50%.

Calculul absorbanței A s-a făcut cu ajutorul formulei cunoscute $A = \log I_0/I$ în care I reprezintă transmitanța citită la maximumul benzii (aproximativ 1 380 cm^{-1}).

Chim. ION MUNTEAN și dr. chim. RADU POPESCU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării, Ploiești.

Una dintre principalele probleme la evaluarea unei benzi de absorbție o constituie stabilirea corectă a bazei acestei benzi. Din multiplele încercări făcute în scopul eliminării interferențelor, pentru aflarea lui I_0 s-a înregistrat un spectru între 1 300—1 400 cm^{-1}, ambele cuve (0,06 cm) fiind pline cu solvent. S-a stabilit astfel pentru transmitanța I_0 valoarea de 98.

În tabelul 1 se prezintă datele obținute la determinarea absorbtivității *a*.

Tabelul 1

ABSORBTIVITĂȚILE GRUPEI CH_2, DIFERIT LEGATĂ ÎN MOLECULELE HIDROCARBURILOR

Nr. crt.	Hidrocarbura	*M*	*a*	Media
1	*n*-decan	142	18,6	
2	*n*-hexadecan	226	19,6	
3	*n*-pentilciclopentan	140	20,4	
4	*n*-pentilciclohexan	154	20,8	20,0
5	*n*-propilbenzen	134	21,0	
6	*n*-butilbenzen	148	21,0	
7	*n*-nonilbenzen	204	20,2	
8	4-metilnonan	144	20,1	
9	2,2,4-trimetilhexan	128	18,4	
10	scualan	422	19,6	
11	*i*-butilciclopentan	126	20,5	
12	*i*-propilciclohexan	126	21,0	20,0
13	1,2,4-trimetilciclohexan	126	18,4	
14	*terț*-pentilciclohexan	154	19,0	
15	*terț*-butilbenzen	134	21,0	
16	*terț*-pentilbenzen	148	17,5	
17	toluen	92	10,6	
18	*o*-xilen	106	8,3	
19	*m*-xilen	106	11,0	
20	*p*-xilen	106	12,0	10,0
21	etilbenzen	106	10,0	
22	dietilbenzen	134	9,6	
23	2-metildifenil	168	11,0	
24	dimetilnaftalina	156	10,0	

Calcularea se face cu ajutorul relației cunoscute: $C = A/ad$, în care *C* este concentrația metilului, exprimată în %g, *A* este absorbanța, *a* este absorbtivitatea, iar *d* reprezintă grosimea cuvei exprimată în cm.

Rezultate și discuții

Alegerea absorbtivității a. Examinînd valorile din tabelul 1 se poate constata că în cazul hidrocarburilor saturate, precum și în cel al hidrocarburilor aromatice, care nu au metilul legat direct la nucleu, coeficientul *a* variază în limite acceptabile media fiind $a = 20{,}0$.

Pentru hidrocarburile aromatice care au metilul legat direct de nucleu, absorbtivitatea este pe jumătate, $a = 10{,}0$ confirmînd alte cercetări [1]. Este de menționat abaterea etilbenzenului și dietilbenzenului de la această regulă.

Pentru alegerea absorbtivității în vederea determinării metilului în uleiurile minerale, precum și a fracțiilor saturate și aromatice ale acestora se fac următoarele recomandări:

— Considerînd că fracția saturată a unui ulei mineral este compusă din *n*-alcani, izoalcani și cicloalcani alchilați, se va calcula concentrația de metil cu valoarea 20,0.

— Structura fracției aromatice a unui ulei mineral este destul de complexă. Astfel, într-o asemenea fracție metilul poate fi legat direct de ciclul aromatic, direct de ciclul naftenic sau să ocupe o oarecare poziție într-o catenă legată de unul dintre cele două tipuri de cicluri. Pentru alegerea coeficientului *a* se face presupunerea că 70% din numărul total de grupe CH_3 sînt legate de atomi de carbon saturați, restul de 30% fiind legați direct de nucleul aromatic. În felul acesta, pentru fracțiile aromatice, absorbtivitatea va fi $a = 17{,}0$. Desigur, această presupunere este arbitrară, ea bazîndu-se pe aprecieri foarte generale ale literaturii de specialitate dedicate structurii uleiurilor minerale. Presupunerea făcută afectează mai puțin determinarea metilului într-un ulei mineral total și mai mult în fracțiile aromatice. Pentru a avea o imagine asupra mărimii erorilor se consideră cazul real al unei fracții aromatice pentru care absorbanța măsurată într-o cuvă de 0,06 cm, în soluție 1% în CCl_4, are valoarea $A = 0{,}159$. Conținutul calculat de grupe CH_3 în % greutate, va fi: 17,6, 16,5, 15,6 pentru valorile respective ale lui *a* de 15,0, 16,0 și 17,0.

— Pentru uleiul total valoarea lui *a* se va calcula prin interpolare luînd în considerare conținutul de hidrocarburi aromatice. Astfel, pentru un ulei cu 25% aromatice (determinate cromatografic) va fi: $100\ a = 75 \times 20{,}0 + 25 \times 17{,}0$, de unde $a = 19{,}2$.

Se propun următorii coeficienți *a* pentru determinarea conținutului de metil în uleiurile minerale și fracțiile saturate și aromatice provenite din acestea:

	a
— fracțiile saturate	20,0
— fracțiile aromatice	17,0
— ulei total	17,0—20,0 (variabil)

Tabelul 2

CONȚINUTUL ÎN METIL, EXPRIMAT ÎN PROCENTE ȘI NUMĂR DE GRUPE, PENTRU TREI ULEIURI MINERALE ȘI FRACȚIILE SEPARATE DIN ACESTEA

Ulei	Compoziție, %	*M*	CH_3, % g	Număr de grupe CH_3 pe molecule	Caracteristica uleiului
1-S	100	425	18,6	5,3	
1-A	100	400	16,6	4,4	parafinos
1-SA	70 1-S 30 1-A	405	18,1	4,9	
2-S	100	410	17,0	4,7	
2-A	100	380	16,4	4,2	naftenic
2-SA	75 2-S 25 2-A	402	17,2	4,6	
3-S	100	415	19,1	5,3	
3-A	100	365	16,5	4,1	aromatic
3-SA	65 3-S 35 3-A	390	18,0	4,7	

Aplicații. Cu ajutorul acestor coeficienți s-a determinat conținutul de metil pentru o serie de trei uleiuri, provenite din țițeiuri diferite, precum și din fracțiile saturate și aromatice separate din aceste uleiuri. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Se știe că prin cromatografia de eluție pot fi separate fracții aromatice mono-, di-, tri- și policiclice. Determinarea conținutului de metil în asemenea fracții nu implică alte greutăți decît alegerea justă a coeficientului *a*. Este de așteptat ca acest coeficient să fie ceva mai mare de 17,0 pentru fracția monociclică (derivați de benzen) și ceva mai mic pentru aromaticele policiclice. Pînă la efectuarea unor determinări mai exacte, prin alte metode, a conținutului de metil în fracțiile aromatice amintite, se poate considera valoarea $a = 17{,}0$ pentru toate fracțiile de hidrocarburi aromatice.

Bibliografie

1. HASTINGS, S. H., WATSON, A. T., WILLIAMS, R. B. și ANDERSON, JR. J. A. Anal. Chem., **24**, 1952, p. 612.
2. FRANCIS, S. A., Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1466.
3. HUGHES R. H. și MARTIN R. J., Symposium on Composition of Petroleum Oils, ASTM Spec. Techn, Publ. Nr. 224, 1957
4. LUTHER, H. și OELERT, H., Angew. Chem., **69**, 1957, p. 262.
5. BERTHOLD, P., Chem. Techn., **24**, 1968, p. 103.

* * *

recenzie

* * * Gmelin-Durrer. Metallurgie des Eisens, vierte völlig neu bearbeitete Auflage. Band 6 a: Band 6 b:
Gmelin-Durrer. **Metalurgia fierului**, ediția a patra Vol. 6 a: Secțiunea text. XXVI + 232 pag. Vol. 6 b: Secțiunea figuri (241 fig).
Editura Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.

Al șaselea volum al seriei „Metalurgia fierului", purtînd titlul „Teoria elaborării oțelului", realizat de autori din producție, cercetare și învățămîntul de specialitate, cuprinde, trei mari capitole: cinetica elaborării oțelului, formarea și comportarea fazelor nemetalice în fierul lichid; teoria solidificării oțelului.

Volumul este publicat în două părți distincte. Volumul 6a cuprinde textul, iar volumul 6b figurile și indexurile de subiecte, în limbile germană și engleză.

În capitolul consacrat bazelor cinetice ale elaborării oțelului, după prezentarea succintă a termodinamicii proceselor ireversibile, a aplicațiilor teoriei similitudinii și a modelelor numerice, sînt expuse difuziunea în lichide, curgerea lichidelor și a gazelor și transferul de masă, cu numeroase relații de calcul și cu aplicații și exemple din tehnologia oțelului.

Cinetica reacțiilor omogene și cinetica reacțiilor eterogene sînt urmate de cinetica reacțiilor de elaborare a oțelului, de fenomenele de dizolvare și de fenomenele de interfață.

În capitolul ce tratează formarea și comportarea fazelor nemetalice în baia de fier lichid sînt expuse teoria formării omogene și teoria formării eterogene a nucleelor de solidificare, formarea omogenă a nucleelor la diferite sisteme de dezoxidare, creșterea și separarea produselor de dezoxidare, formarea și comportarea bulelor de gaze în fierul lichid, formarea și proprietățile sulfurilor și influențarea morfologiei sulfurilor, formarea și modificările fazelor nemetalice determinate de atmosferă și de materialele refractare în timpul turnării oțelului.

În capitolul privind teoria solidificării oțelului topit sînt tratate succesiv: formarea nucleelor și frecvența formării nucleelor de natură metalică și de natură gazoasă la solidificarea metalelor, creșterea nucleelor solide și gazoase în topitură, considerații termodinamice privind solidificarea oțelului, considerații metalurgice privind solidificarea oțelului topit, tehnica solidificării prin turnarea în blocuri a oțelului calmat, a oțelului necalmat și a oțelului semicalmat și tehnica solidificării oțelului turnat continuu.

Ca și volumul 5 al acestei serii, textul poartă același caracter voit didactic, stilul este concis și clar, bogat ilustrat cu aplicații practice, numeroase diagrame și figuri și o vastă bibliografie.

M. GHERMAN

LUMINIȚA VLĂDESCU
ALEXANDRA FLORENTINA CHIRU

Separarea și concentrarea cromului cu rășini schimbătoare de ioni

C.Z. 543.42 062;546.76

În urma studierii comportării la schimb cationic a elementelor Cr(III), Fe(II), Cu(II), Ti((IV), Ce(IV), U(VI), în prezența unui amestec de H_2O_2—NaOH, s-au stabilit condițiile de cuplare a metodei de determinare spectrofotometrică a cromului sub formă de cromat, cu un procedeu de schimb ionic care permite atît concentrarea cromului, cît și separarea sa de elementele interferente și oxidarea la cromat.

Following the study on the behaviour of Cr(III), Fe(II), Cu(II), Ti(IV), Ce(IV), U(VI) elements to the cationic exchange in the presence of a H_2O_2—NaOH mixture, the coupling conditions of the spectrophotometric determination method for chromium under the form of chromate with an ionic exchange process were established. This enables both the concentration of chromium and its separation of the interferent elements and its oxidation to chromate.

В следствии изучения поведения при катионном обмене элементов Cr(III), Fe(II), Cu(II), Ti(IV), Ce(IV), U(VI), вприсутствии смеси HO—OH, установлены условия сочетания метода спектрофотемметрического определения хрома в форме хромата методом ионного обмена, позволяющего определить концентрацию хрома и его отделение от других элементов и окисление до хромата.

Determinarea cantitativă a cromului din materii prime și produse industriale, este importantă pentru stabilirea calității acestora. Deoarece alături de crom, în produsele de analizat, se găsesc și alte elemente, de multe ori în cantitate mult mai mare, este necesară concentrarea și dozarea cromului alături de diferite proporții de ioni interferenți.

În cazul în care conținutul de crom din produsul de analizat nu este mai mic de 1 p.p.m., este indicată determinarea spectrofotometrică sub formă de cromat [1]. Această metodă este aplicată, de obicei, după oxidarea cromului în mediu bazic, cel mai adesea cu H_2O_2. În cazul oxidării cromului (III), la $pH = 8$, singura specie ionică prezentă în soluție este CrO_4^{-2} [2].

O altă metodă indicată pentru oxidarea cromului (III), în soluție acidă, este folosirea soluțiilor de persulfat, în prezența ionilor Ag^+ drept catalizator. Această metodă nu s-a dovedit satisfăcătoare pentru cantități de crom mai mici de 1 p.p.m.

Rezultate mai bune s-au obținut cu permanganat de potasiu ca agent oxidant, în soluție de acid sulfuric 0,5 N. Excesul de permanganat și bioxid de mangan poate fi îndepărtat cu azidă de sodiu. S-a arătat însă că azida de sodiu reduce o mică cantitate de Cr(VI), în condițiile de lucru stabilite. Excesul de permanganat poate fi extras, folosindu-se metilizobutilcetona ca solvent, cromul (VI) rămînînd cantitativ în soluție [3—6].

Studii comparative asupra mai multor oxidanți, au arătat că sulfatul de ceriu este de preferat permanganatului de potasiu [3].

Nu este recomandată folosirea acidului percloric ca agent de oxidare pentru cantități mici de crom, deoarece pe lîngă o oxidare incompletă, poate produce volatilizarea unei părți din crom [7].

Soluțiile care conțin anionul cromat prezintă o absorbanță maximă la $\lambda = 360$ nm, absorbanța fiind destul de mare chiar la $\lambda = 420$ nm.

Determinările pot fi făcute în mediu acid, dar fierul și alți ioni metalici interferă. Acidul fosforic duce la o modificare a curbei de absorbție a cromatului, datorită formării în soluție a unor ioni complecși [8]. S-a observat un efect asemănător și în cazul unor concentrații mari din alți anioni, de exemplu sulfat.

Interferențele cele mai puternice se datorează ionilor UO_2^{2+} și Ce^{4+} care, sînt de culoare galbenă [9—11]. Ionii de cupru colorează slab soluția de cromat în albastru, iar prezența titanului conduce, de asemenea la rezultate eronate [12, 13].

În scopul eliminării interferențelor, în cazul determinării cromului sub formă de cromat, se propune cuplarea metodei spectrofotometrice cu un procedeu de schimb ionic, în condiții oxidative. Prin folo-

Dr. chim. LUMINIȚA VLĂDESCU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. ALEXANDRA FLORENTINA CHIRU, Școala generală Nr. 180 — București.

sirea unei răşini schimbătoare de cationi puternic acide şi a unui amestec de H_2O_2 — NaOH, se poate realiza atît concentrarea cromului, cît şi oxidarea şi separarea sa de ceilalţi ioni prezenţi în proba de analizat. Conţinutul de crom se determină prin măsurarea absorbanţei soluţiei efluent.

Partea experimentală

Materiale şi aparate

— Soluţii apoase cu titru cunoscut ale ionilor: Cr^{3+}, CrO_4^-, TiO^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ce^{4+}, UO_2^{2+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}.

— Soluţii apoase de H_2O_2 30%, NaOH 2M, HCl 1M şi 4M, NH_3 25%.

— Răşini schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3.

— Soluţii de acid ascorbic 4%, acid tioglicolic 2%, acid sulfosalicilic 10%.

— Spectrofotometru SPEKOL Karl Zeiss Jena.

Determinarea cantitativă a ionilor studiaţi a fost făcută spectrofotometric, sub formă de cromat în cazul cromului [1] şi în prezenţa reactivilor: acid ascorbic pentru titan [14], acid tioglicolic pentru uraniu [15], acid sulfosalicilic pentru ceriu [15] şi fier [17] şi amoniac pentru cupru.

Experienţele de schimb ionic s-au realizat într-o coloană de sticlă lungă de 15 cm, cu diametrul de 1 cm, prevăzută la partea inferioară cu robinet, iar la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu şlif. În coloană s-au introdus 4 g de răşină schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3 care a fost purificată, activată în forma H^+ cu soluţie de HCl 4M şi spălată cu apă distilată pînă la proba negativă pentru ioni Cl^-.

Rezultate şi discuţii

În scopul cuplării metodei de determinare spectrofotometrică a cromului sub formă de cromat, cu un procedeu de schimb ionic, care să permită aplicarea rapidă a metodei la determinarea cantitativă a cromului din nisipuri titanifere, a fost urmărită stabilirea condiţiilor optime de lucru, care să asigure reţinerea într-o răşină schimbătoare de cationi a fierului, titanului, cuprului şi ceriului, şi trecerea cromatului în soluţie.

Pentru început, s-a studiat influenţa concentraţiei de H_2O_2 şi NaOH şi a raportului dintre acestea asupra eluării cromului reţinut într-o răşină schimbătoare de ioni.

În acest scop, s-au preparat probe alcătuite dintr-un gram de răşină schimbătoare de cationi puternic acidă în forma H^+, în care s-a fixat cantitativ cromul aflat într-un cm^3 de soluţie de Cr^{3+} 10^{-2}M şi cantităţi variabile de H_2O_2 şi NaOH 2M. Probele au fost agitate şi după 15 minute s-au trecut cantitativ soluţiile în baloane cotate de 25 cm^3 şi s-a măsurat absorbanţa la $\lambda = 420$ nm. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Experienţe ulterioare au arătat că un contact mai îndelungat al răşinii cu amestecul oxidant, favorizează desorbţia cantitativă a cromului şi în cazul folosirii unui conţinut mai mic de apă oxigenată. Deoarece la folosirea reactanţilor în raportul 1:1

Tabelul 1

INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI DE H_2O_2 ŞI NaOH ASUPRA ELUĂRII CROMULUI FIXAT ÎNTR-O RĂŞINĂ SCHIMBĂTOARE DE CATIONI

NaOH 2M		H_2O_2 30%		H_2O, cm^3	Cantitatea crom	
cm^3	concentraţia în amestec, M	cm^3	concentraţia în amestec, M		fixat în răşină, mg	determinat în efluent, mg
15	1	15	15	0	0,52	0,54
15	1	7,5	7,5	7,5	0,52	0,50
15	1	3,5	3,5	11,5	0,52	0,45
15	1	3,0	3,0	12	0,52	0,20
10	0,66	3,0	3,0	17	0,52	0,15
7,5	0,5	3,0	3,0	17	0,52	0,08
7,5	0,5	15	15	7,5	0,52	0,48

cromul se regăseşte integral în soluţie după minimum 10 minute de contact al fazelor, acest amestec a fost folosit în continuare.

În mod similar s-a procedat cu probe de răşină în care s-au fixat cantităţi cunoscute de titan şi respectiv de fier. Rezultatele din tabelul 2 arată că titanul

Tabelul 2

COMPORTAREA LA SCHIMB CATIONIC A Ti(IV) ŞI Fe(II) ÎN PREZENŢĂ DE H_2O_2 30% — NaOH 2M 1:1

Forma ionică a răşinii	Ti (IV)			Fe (II)		
	luat în probă mg	eluat		luat în probă, mg	eluat	
		cu NaOH-H_2O_2, mg	cu acid ascorbic, mg		cu NaOH-H_2O_2, mg	cu HCl 4M, mg
H^+	0,96	0,45	0,50	0,56	—	0,55
Na^+	0,96	—	0,95	5,60	—	5,61
Na^+	9,60	—	9,58	11,20	—	11,19

fixat într-un cationit aflat în forma ionică H^+, trece parţial în efluent la eluare cu amestec de H_2O_2 şi NaOH. Această comportare se poate explica prin scăderea *p*H-ului soluţiei de eluent, datorită înlocuirii ionilor H^+ din răşină cu Na^+ din eluent. În soluţie neutră, sau slab acidă, ionul TiO^{2+} formează în prezenţa apei oxigenate, acidul monoperoxoortotitanic care va fi exclus de către cationit.

Dacă însă se lucrează cu răşina în formă ionică Na^+, acest proces nu mai are loc şi titanul rămîne în continuare fixat în cationit, la trecerea prin acesta a unui amestec de H_2O_2 şi NaOH. El poate fi eluat final cu HCl 1M, sau cu o soluţie de acid ascorbic 4% cu $pH = 4$ şi determinat spectrofotometric.

În cazul fierului, s-a constatat că, indiferent de forma ionică a răşinii, el rămîne fixat în cationit, în condiţiile stabilite pentru eluarea cromului. În final fierul poate fi eluat cu HCl 4M.

S-a constatat că ceriul (IV) şi cuprul (II) se comportă analog fierului, iar uraniul părăseşte răşina sub acţiunea amestecului oxidant.

Este deci indicat să se lucreze cu răşina schimbătoare de cationi într-o formă ionică diferită de H^+ şi anume în forma Na^+, deoarece acest ion se află şi în soluţia de eluent.

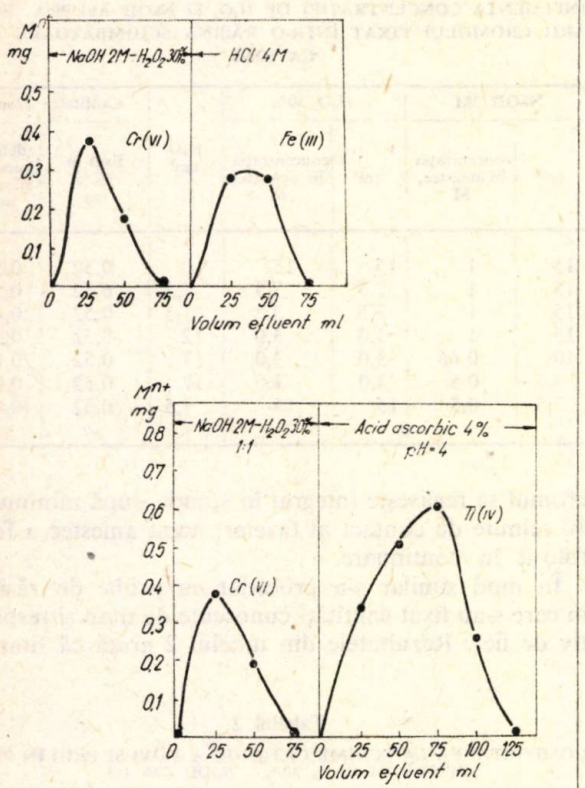


Fig. 1. Curba de eluţie:
a — separare crom(VI) — Fe(III); *b* — separe crom(VI) — Ti(IV).

Anionii PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, şi ClO_4^- prezenţi, care produc interferenţe la determinarea cromului sub formă de cromat, pot fi eliminaţi din soluţia efluent supusă determinării spectrofotometrice prin simpla trecere a probei de analizat prin coloană. Anionii respectivi sînt respinşi de către răşina schimbătoare de cationi, care fixează doar cationii din probă şi sînt îndepărtaţi prin spălarea coloanei cu apă distilată. În final, soluţia efluent va conţine numai ioni CrO_4^- care au părăsit răşina sub acţiunea amestecului oxidant de H_2O_2 — NaOH.

Metoda de separare a fost verificată, pentru început, pe amestecuri binare, conţinînd cantităţi cunoscute de crom şi element de separat. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 3. Curbele de eluţie

Tabelul 3

REZULTATELE SEPARĂRII UNOR AMESTECURI BINARE

Amestec		Cr(III)	Ti(IV)	Cr(III)	Fe(III)	Cr(III)	Ce(IV)
Luat în probă, mg	a	0,52	0,96	0,52	0,56	0,52	1,40
	b	0,52	9,60	0,52	5,60	0,52	14,00
	c	5,20	0,96	5,20	0,56	5,20	1,40
Determinat după separare, mg	a	0,50	0,97	0,53	0,54	0,55	1,42
	b	0,49	9,59	0,55	5,62	0,50	14,15
	c	5,22	0,94	5,22	0,60	5,18	1,37

trasate în cazul a două dintre amestecurile separate, prezentate în figura 1, arată posibilitatea regăsirii cromului într-un volum mic de efluent, a cărui absorbanţă va indica cantitatea de crom din probă.

În continuare, procedeul propus a fost aplicat pe amestecuri care conţineau ionii Cr^{3+}, Fe^{2+}, TiO^{2+}, în proporţii diferite. După cum se vede din tabelul 4, da-

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII CROMULUI DUPĂ SEPARAREA DE TITAN ŞI FIER

Crom	luat în probă, mg	0,52	0,52	0,05	0,05
	determinat, mg	0,51	0,5r	0,06	0,04
Raport	Cr:Ti:Fe	1:1:1	1:10:1	1:100:1	1:100:1

tele obţinute arată o bună concordanţă între cantităţile de crom luate în probă şi cele determinate după efectuarea separării.

Metoda de lucru a fost folosită pentru determinarea conţinutului de crom din unele nisipuri titanifere. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

REZULTATELE DETERMINĂRII CONŢINUTULUI DE CROM DIN UNELE NISIPURI TITANIFERE

Nr.	Proba, g	Cr_2O_3 %			
1	0,5694	2,92	2,89	2,90	2,93
2	0,5583	2,80	2,83	2,79	2,82

Concluzii

Prin fixarea ionilor Cr^{3+}, Fe^{2+}, TiO^{2+}, Cu^{2+}, Ce^{4+}, într-o răşină schimbătoare de cationi puternic acidă în forma ionică Na^+ şi eluarea cromului cu un amestec de H_2O_2 — NaOH, acesta trece cantitativ în efluent sub formă de cromat, în timp ce toţi ceilalţi ioni rămîn în continuare reţinuţi în cationit. Prin măsurarea absorbanţei soluţiei efluent se poate determina cantitatea de crom din probă.

Cuplarea metodei de determinare spectrofotometrică a cromului sub formă de cromat, cu folosirea răşinilor schimbătoare de cationi, permite atît determinarea sa rapidă şi precisă, cît şi concentrarea şi separarea de o serie de elemente interferente.

Bibliografie

1. SANDELL, E. B., „Colorimetric Determination of Traces of Metals" Ed. Wiley Interscience, New York, 1959.
2. PASCAL, P., „Nouveau traité de Chimie Minérale", Ed. Masson, Paris, vol. 13 1964.
3. BLUNDY, P. D., Analysts, **83**, 1958, p. 555.
4. DEAN, J. A. şi BEVERLY, M. L., Anal Chem, **30**, 1958, p. 977.
5. KATZ, S. A., McNABB, W. M. şi HAZEL, J. F., Anal. Chim. Acta, **25**, 1962, p. 193.
6. KATZ, S. A., McNABB, W. M. şi HAZEL, J. F., Anal Chim. Acta, **27**, 1962, p. 405.
7. GORIUSKINA, V. G., şi GRAFLIS, E. Y., Zavodskaya Lab., **21**, 1955, p. 642.
8. HOLLOWAY, F., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1952, p. 224.
9. GAGLIARDY, E. şi HASS, W., Z. Anal. Chem., **147**, 1955, p. 321.
10. GLOSNER, A. şi STEINBERG, M., Anal. Chem., **27**, 1955, p. 2008.
11. HECHT, F., Mikrochemie, **35**, 1950, p. 523.
12. DAVIS, D. G., Anal. Chim. Acta, **15**, 1956, p. 201.
13. BANKS, C. V. şi O'LAUGHLIN, J. W., Anal. Chem., **28**, 1956, p. 1338.
14. KORKISCH, Z. Anal. Chem., **178**, 1960, p. 39.
15. DAVENPORT, W. H. şi THOMASON, P. F., Anal. Chem., **21**, 1941, p. 1093.
16. DAS, K. A., J. Indian. Chem. Soc., **10**, 1972, p. 306.
17. PFEIFFER, H. Z., Z. Anal. Chem., **126**, 1943, p. 81.

* * *

DUMITRU NEGOIU
MARIANA S. IONESCU
CRISTIAN CRISTESCU

Caractarizarea şi evaluarea analitică a unui electrod-membrană Cu^{2+}—selectiv

C.Z. 543.257.1

Se prezintă un nou electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv obţinut prin impregnarea unei bare de grafit (ataşată la capătul unui tub de teflon) cu complexul de Cu(II) cu 1-(2', 3' 5'-tri-0-benzoil-β--D-ribofuranozil)-4-tioxo-5-benzil-tio-6-azauracil, dizolvat în cloroform. Electrodul prezintă un răspuns stabil şi reproductibil pentru Cu^{2+} în domeniul 10^{-1}—10^{-4}M.
Electrodul a fost utilizat pentru determinarea potenţiometrică a unor amino-acizi.

A new Cu^{2+}-selective membrane electrode obtained by impregnating a graphite rod (attached to the end of a Teflon tube) with the Cu(II) complex of 1-(2', 3', 5'-tri-0-benzoyl-β-D-ribofuranozyl)-4-thioxo-5-benzyl-thio-6-azauracil dissolved in $CHCl_3$ gives a stable and reproducible response to Cu^{2+} in the 10^{-1}—10^{-4} M range. The electrode was used for the potentiometric determination of some amino acids.

Описано получение нового Cu^{+2}-селективного электрона путём пропитывания графитного стержня, помещенного у конца тефловой трубки раствором комплекса Cu(II) с 1-(2, 3, 5-три-О-бензол-β-Δ-рибофуранозим) -4-тиоксо-5-бензилтис-6-азоурацилом в хлоформе. Электрод характеризуется стабильным и во спроизводимым ответом для Cu^{2+} в области концентраций 10^{-1}—10^{-4} М. Электрод был применён для потенциометрического определения некоторых аминокислот.

Unul dintre cei mai importanţi factori, care au condus la revitalizarea electrochimiei analitice a fost fără îndoială apariţia şi dezvoltarea pe scară largă a domeniului electrozilor cu membrană. Aceştia sînt acum folosiţi cu succes în elucidări ale mecanismelor de reacţie, studii biochimice şi biomedicale, analiza anorganică, organică sau farmaceutică. Dezvoltarea tot mai rapidă a acestor senzori electrochimici a condus de asemenea la creşterea interesului privind îmbunătăţirea tehnicilor de măsurare.

Problema principală, care se ridică în cazul obţinerii electrozilor—membrană ion-selectivi în stare lichidă este cea de ordin mecanic. Este necesar, spre exemplu ca membrana lichidă să fie în contact electrolitic cu soluţia apoasă de măsurat, dar orice amestecare a celor două faze lichide trebuie să fie minimă. Alte caracteristici cerute de către membranele lichide includ stabilitate termică şi fotochimică, înaltă puritate, compatibilitate cu elementul intern de referinţă şi o înaltă capacitate de schimb.

În cîteva lucrări anterioare [1—7] s-a arătat posibilitatea obţinerii de electrozi Cu^{2+}—selectivi în stare lichidă, prin impregnarea unei bare de grafit hidrofobizată, ataşată la capătul inferior al unui tub de teflon cu diferite combinaţii complexe ale cuprului, extrase într-un solvent organic adecvat, nemiscibil cu apa.

În această lucrare se descriu caracteristicile de bază ale unui nou electrod Cu^{2+}—selectiv în stare lichidă, a cărui membrană constă din combinaţia complexă a Cu(II) cu 1 (2', 3', 5'-tri-0-benzoil-β-D-ribofuranozil)-4-tioxo-5-benzil-tio-6-azauracil, dizolvată în cloroform. Reactivul, notat de autori cu HR (un acid organic slab) a fost recent obţinut şi caracterizat de Cristescu [8], fiind utilizat de asemenea şi pentru obţinerea unui electrod membrană Hg^{2+} — selectiv [9].

Consideraţii teoretice

Între ionii Cu^{2+} din faza apoasă şi reactivul HR din faza organică ($CHCl_3$) se stabileşte următorul echilibru, care conduce la formarea combinaţiei complexe extractibile $(CuR_2)_o$:

$$(Cu^{2+})_a + 2(HR)_o \rightleftarrows (CuR_2)_o + 2(H^+)_a \qquad (1)$$

Indicii *a* şi *o* se referă la faza apoasă şi respectiv organică.

Echilibrul (1) este caracterizat de constanta de echilibru *K*:

$$K = \frac{[CuR_2]_o[H^+]_a^2}{(Cu^{2+})_a(HR)_a^2} \qquad (2)$$

Prof. dr. doc. DUMITRU NEGOIU, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.
chim. MARIANA S. IONESCU şi dr. chim. CRISTIAN CRISTESCU, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — Bucureşti.

În cazul cînd materialul-suport al electrodului (bara de grafit hidrofobizată) ar fi „dotată" doar cu reactivul HR în solventul organic respectiv, potențialul unui electrod care ar conține această membrană ar fi dat de ecuația:

$$E = E_0 + RT/F \ln \frac{[H^+]_a}{[HR]_o} \quad (3)$$

unde E_o reprezintă potențialul-standard valabil pentru $[H^+]_a/[HR]_o = 1$; $[H^+]_a$ este concentrația în ioni de hidrogen în faza apoasă, iar $[HR]_o$ concentrația la echilibru a reactivului în faza organică; RT/F reprezintă factorul Nernst. Prin combinarea ecuațiilor (2) și (3) se obține:

$$E = E_0 + RT/2F \ln K \frac{[Cu^{2+}]_a}{[CuR_2]_o} \quad (4)$$

În cazul unei valori K suficient de mare, tot reactivul HR este convertit în forma combinației complexe, și deci:

$$C_{HR} = 2[MR_2]_o \quad (5)$$

În aceste condiții ecuația (4) devine:

$$E = E_0 + RT/2F \ln K - \frac{RT}{2F} \ln C_{HR} + RT/2F \ln [Cu^{2+}]_a \quad (6)$$

Primii trei termeni ai ecuației (6) fiind mărimi constante, pot fi înglobați, în constanta E_o'; astfel, ecuația (6) devine:

$$E = E_o' + RT/2F \ln (Cu^{2+})_a \quad (7)$$

Această ultimă ecuație exprimă dependența potențialului de membrană de concentrația Cu(II) din faza apoasă de măsurat.

Partea experimentală

Aparatură și reactivi

Măsurătorile directe de f.e.m. s-au efectuat la temperatura camerei, în soluții agitate mecanic utilizînd *p*H/mV-metrul MV-87 (Prăcitronic), iar

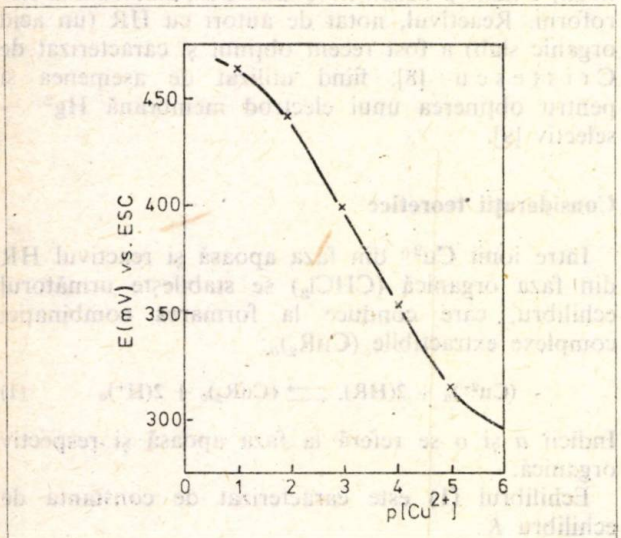


Fig. 1. Funcția electrodică pentru electrodul-membrană cu Cu^{2+}-selectiv ($\mu = 0,5$, KNO_3; pH = 4,0).

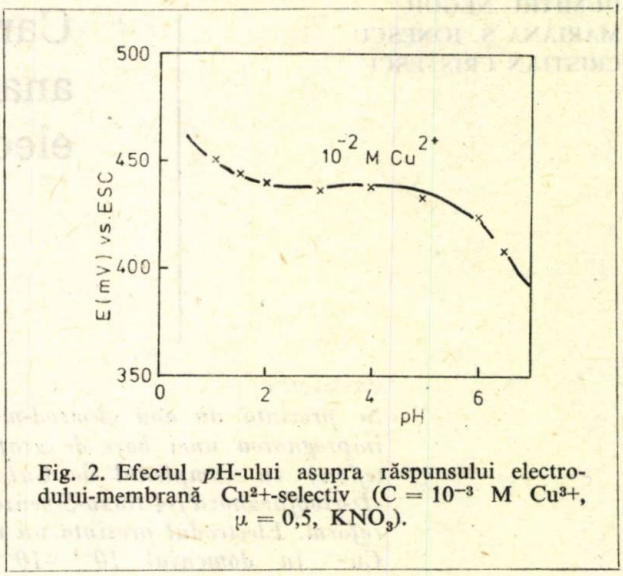


Fig. 2. Efectul *p*H-ului asupra răspunsului electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv ($C = 10^{-3}$ M Cu^{2+}, $\mu = 0,5$, KNO_3).

titrările potențiometrice s-au condus utilizînd ansamblul automat de titrare compus din autobiureta ABU 12, titratorul TTT2 și înregistratorul Titrigraph SBR2c (Radiometer). În toate cazurile, drept electrod de referință s-a utilizat electrodul saturat de calomel (K401, Radiometer). În afara electrodului Cu^{2+} — selectiv de construcție proprie, s-a mai utilizat electrodul de sticlă H^+ — sensibil (G202C, Radiometer) pentru măsurătorile de *p*H și electrodul Cu^{2+} — selectiv comercial (Model 94-29, Orion) pentru studii comparative.

Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică exceptînd cazul reactivului HR care a fost sintetizat și purificat [8].

Obținerea membranei lichide

Pentru obținerea membranei lichide, 10 ml $CuSO_4$ 10^{-2} M (*p*H = 4,0, ajustat cu H_2SO_4 și NaOH) s-au agitat într-o pîlnie de separare de 100 ml cu 20 ml $CHCl_3$ conținînd 69,5 mg HR (timp de agitare 2 min), după care fazele s-au separat; faza organică s-a uscat pe hîrtie de filtru și Na_2SO_4, trecîndu-se apoi într-un balon cotat de 100 ml. Conținutul balonului s-a diluat la 100 ml cu $CHCl_3$. Concentrația combinației complexe în această soluție a fost de 5×10^{-4} M.

Construcția electrodului-membrană Cu^{2+}—selectiv

Construcția electrodului-membrană s-a descris anterior [10], și constă din impregnarea materialului suport (o bară de grafit hidrofobizată cu dimensiunile $l = 15$ mm; $\varnothing = 6,5$ mm) cu soluția cloroformică conținînd combinația complexă CuR_2. Electrodul intern de referință s-a eliminat, prin utilizarea unui fir de oțel inoxidabil, introdus în bara de grafit. Electrodul s-a păstrat în faza organică respectivă, între măsurători spălîndu-se cu apă distilată.

Rezultate și discuții

Funcția electrodică

Măsurătorile de f.e.m. s-au efectuat utilizînd următoarea celulă electrochimică:

Electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv (membrană lichidă)	$Cu^{2+}(C_{Cu^{2+}})$ $\mu = 0,5M(KNO_3)$	E.S.C.	(I)

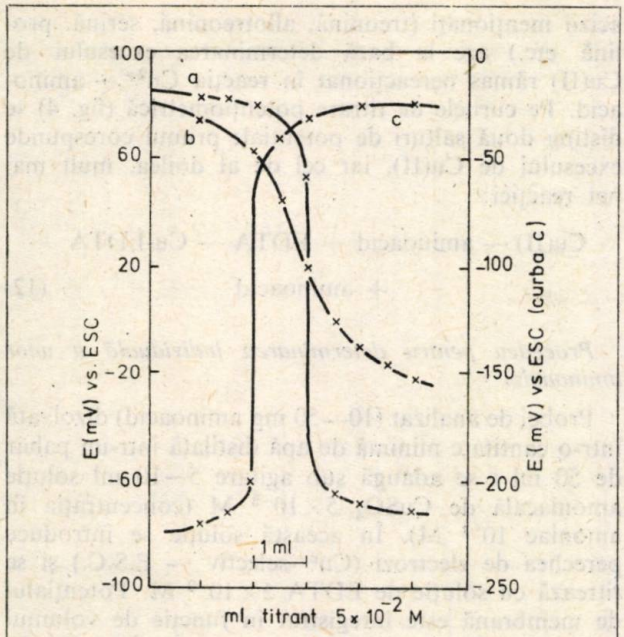


Fig. 3. Curbele de titrare potențiometrică ale soluțiilor amoniacale de Cu(II) (30 ml 5×10^{-3} M) obținute cu electrodul-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă (curba *a*—titrant EDTA; curba *b*—titrant NTA) și cu electrodul-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare solidă comercial (Orion, Model 94—29).

unde $C_{Cu^{2+}}$ reprezintă concentrația Cu^{2+} variată în domeniul $10^{-1} - 10^{-6}$ M. F.e.m. a celulei (I) este dată de ecuația:

$$E_I = E_o' + S \log [Cu^{2+}] \qquad (8)$$

în domeniul $10^{-2}-10^{-5}$ M Cu^{2+} (S în acest domeniu este de 37 mV/decadă). Panta curbei de calibrare pe decadele $10^{-1}-10^{-2}$ și $10^{-5}-10^{-6}$ este doar de 22 mV. E_o' în ecuația (8) reprezintă potențialul-standard condițional al electrodului. Măsurătorile de f.e.m. fiind conduse la tărie ionică constantă ($\mu = 0{,}5$), potențialul de joncțiune s-a menținut practic constant.

În figura 1 se prezintă curba de calibrare a electrodului Cu^{2+}-selectiv, obținută în condițiile utilizării celulei electrochimice (I) și pH = 4,0.

Efectul pH-ului

Este cunoscut faptul că membrana lichidă este în general mult mai mult afectată de pH decît membrana solidă (cazul electrozilor cu membrane din precipitate presate sau monocristale). Electrodul conținînd o astfel de membrană va deveni H^+ — sensibil în soluții puternic acidulate; în soluții slab bazice sau bazice potențialele măsurate vor avea valori mai negative datorită diminuării concentrației Cu^{2+}, ca urmare a precipitării $Cu(OH)_2$. În figura 2 se prezintă efectul pH-ului asupra răspunsului electrodului-membrană Cu^{2+}-selectiv în soluție de concentrație 10^{-2} M Cu^{2+}. pH-ul soluțiilor s-a ajustat la valoarea dorită cu soluții diluate de HNO_3 sau NaOH.

Timpul de răspuns al electrodului

Caracteristicile de răspuns ale electrodului s-au evaluat introducînd electrodul în soluții de $Cu(NO_3)_2$ de diferite concentrații și notînd valorile f.e.m. în funcție de timp. Timpii de răspuns ai electrodului depind de concentrația Cu^{2+} din soluția apoasă de măsurat. În soluții diluate ($10^{-5}-10^{-4}$ M) potențialul de membrană atinge o valoare constantă în mai puțin de 1 min, iar în soluții mai concentrate timpii de răspuns sînt doar de cîteva secunde.

Selectivitatea electrodului

Coeficienții de selectivitate, $K_{Cu^{2+},\,M^{z+}}$, s-au calculat prin metoda lui Srinivasan și Rechnitz [11]. În această metodă, potențialul electrodului ion-selectiv într-o soluție conținînd Cu^{2+} la o anumită concentrație (de exemplu, 10^{-2} M) este comparat cu potențialul aceluiași electrod într-o soluție conținînd cationul interferent, M^{z+}, la aceeași concentrație, pH și tărie ionică.

Valoarea f.e.m. măsurată cu electrodul-membrană Cu^{2+}-selectiv, cînd în celula electrochimică există atît Cu^{2+}, cît și cation interferent, M^{z+}, este dată de ecuația:

$$E = E_0' + S \log [Cu^{2+}] + K_{Cu^{2+},\,M^{z+}}[M]^{2/z} \qquad (9)$$

Cînd în soluție se găsesc numai speciile M^{z+} ($[Cu^{2+}] = 0$) rezultă:

$$E_{II} = E_0' + S \log K_{Cu^{2+},\,M^{z+}}[M^{z+}]^{2/z} \qquad (10)$$

În acest ultim caz s-a folosit următoarea celulă electrochimică:

Electrod-membrană Cu^{2+}-selectiv	$M^{z+}(C_{M^{z+}} = 10^{-2}M)$, $\mu = 0{,}5$ (KNO_3)	E.S.C.	(II)

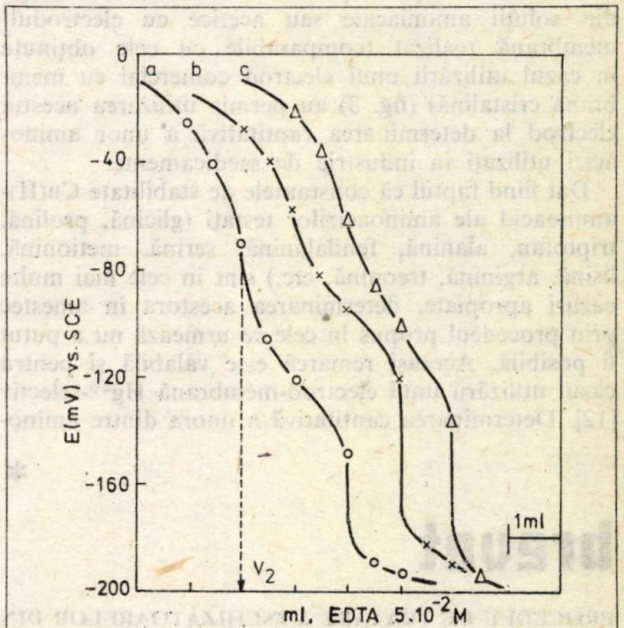


Fig. 4. Determinarea potențiometrică a unor aminoacizi utilizînd electrodul-membrană Cu^{2+}-selectiv în stare lichidă (2 ml aminoacid 5×10^{-2}M + 4 ml Cu(II) amoniacal 5×10^{-2} M; amoniac 0,1 M pînă la 10 ml):
a — treonină; *b* — serină; *c* — prolină.

Scăzînd ecuația (8) din ecuația (10) și rearanjînd se obține:

$$\log K_{Cu^{2+},M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{S} + \log [Cu^{2+}] - \log [M^{z+}]^{2/z} \quad (11)$$

Valorile coeficienților de selectivitate s-au calculat pentru cazul $[Cu^{2+}] = [M^{z+}] = 10^{-2}$ M, unde M^{z+} reprezintă principalii cationi, posibil interferenți, ce formează cu HR complecși mai mult sau mai puțin stabili. În toate cazurile, s-au folosit azotații metalelor respective în soluție apoasă, la *p*H 1,2—1,5.

Din datele din tabelul 1, unde se prezintă valorile $-\log K_{Cu2+,M^{z+}}$, se constată că dintre cationii metalici testați doar Ag^+ și Hg^{2+} interferă în răspunsul electrodului.

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE, $K_{Cu^{2+},M^{z+}}$, CALCULAȚI PRIN METODA SOLUȚIILOR SEPARATE ($C = 0.01$M, $\mu = 0,5$ (KNO_3), *p*H = 1,2—1,5)

Cationul interferent, M^{z+}	$-\log K_{Cu^{2+},M^{z+}}$
Cd^{2+}	3,46
Ni^{2+}	3,66
Zn^{2+}	3,75
Pb^{2+}	3,63
Hg^{2+}	−0,32
Ag^+	−2,27
Al^{3+}	4,03
Bi^{3+}	3,62

Determinarea cantitativă a unor aminoacizi

Rezultatele bune obținute la determinarea Cu(II) din soluții amoniacale sau acetice cu electrodul-membrană realizat (comparabile cu cele obținute în cazul utilizării unui electrod comercial cu membrană cristalină) (fig. 3) au permis utilizarea acestui electrod la determinarea cantitativă a unor aminoacizi utilizați în industria de medicamente.

Dat fiind faptul că constantele de stabilitate Cu(II)-aminoacid ale aminoacizilor testați (glicină, prolină, triptofan, alanină, fenilalanină, serină, metionină, lisină, arginină, treonină, etc.) sînt în cele mai multe cazuri apropiate, determinarea acestora în amestec prin procedeul propus în cele ce urmează nu a putut fi posibilă. Aceeași remarcă este valabilă și pentru cazul utilizării unui electrod-membrană Hg^{2+}-selectiv [12]. Determinarea cantitativă a unora dintre aminoacizii menționați (treonină, allotreonină, serină, prolină etc.) are la bază determinarea excesului de Cu(II) rămas nereacționat în reacția Cu^{2+} + aminoacid. Pe curbele de titrare potențiometrică (fig. 4) se disting două salturi de potențial: primul corespunde excesului de Cu(II), iar cel de al doilea, mult mai net reacției:

$$\text{Cu(II)} - \text{aminoacid} + \text{EDTA} \rightarrow \text{Cu-EDTA} + \text{aminoacid} \quad (12)$$

Procedeu pentru determinarea individuală a unor aminoacizi

Probei de analizat (10—50 mg aminoacid) dizolvată într-o cantitate minimă de apă distilată într-un pahar de 50 ml i se adaugă sub agitare 5—10 ml soluție amoniacală de $CuSO_4$ 5×10^{-2} M (concentrația în amoniac 10^{-1} M). În această soluție se introduce perechea de electrozi (Cu^{2+}-selectiv — E.S.C.) și se titrează cu soluție de EDTA 5×10^{-2} M. Potențialul de membrană este înregistrat în funcție de volumul de titrant adăugat, trasîndu-se apoi graficul E(mV) vs. E.S.C. Volumul la echivalență, corespunzător primului salt de potențial se evaluează din maximul pantei de pe curba de titrare.

Cantitatea de aminoacid (g) se calculează cu relația:

$$g \text{ aminoacid} = (V_1 \times f_1 - V_2 \times f_2) \times M/1000$$

unde V_1 este volumul total al soluției de $CuSO_4$ adăugată, f_1 este factorul de corecție al acestei soluții; V_2 este volumul soluției EDTA corespunzător primului salt de potențial, iar f_2 este factorul de corecție al acestei soluții (s-au folosit soluții cu concentrația 5×10^{-2} M); M este masa moleculară a aminoacidului.

Bibliografie

1. RŮŽIČKA, J. și TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **47**, 1969, p. 475.
2. RŮŽIČKA J. și TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346.
3. RŮŽIČKA, J. și TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **51**, 1970. p. 1.
4. BURDIN, A., MESPLEDE, J. și PORTHAULT, M., C. R. Acad. Sci. Ser. C, **276**, 1973, p. 65.
5. BAIULESCU, G. E. și COȘOFREȚ, V. V., Rev. Chim., **26**, 1975, p. 1051.
6. BAIULESCU, G. E. și COȘOFREȚ, V. V., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 158.
7. COȘOFREȚ, V. V., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 240.
8. CRISTESCU, C., Monatsh. Chem., 1977, **108**, p. 1455.
9. IONESCU, M., CILIANU, ST., BUNACIU, A. A. și COȘOFREȚ, V. V., Talanta, sub tipar.
10. BAIULESCU, G. E., COȘOFREȚ, V. V. și CRISTESCU, C., Rev. Chim., 1975, **26**, p. 429.
11. SRINIVASAN, K. și RECHNITZ, G. A., Anal. Chem., 1969, **41**., p. 1203.
12. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E. și VLAD, R., Rev. Roum. Chim., 1976, **21**, p. 933.

* * *

brevet

PROCEDEU DE TRATARE A INCHIZĂTOARELOR DIN CAUCIUC PENTRU UZ FARMACEUTIC

Brevet R.S.R. nr. 67031

Invenția se referă la un procedeu de tratare a închizătoarelor de cauciuc, cărora le asigură o calitate farmaceutică.

Conform procedeului, închizătoarele din cauciuc se introduc într-o soluție oxidantă acidă de permanganat de potasiu, bicromat de potasiu sau peroxid de hidrogen, în care se mențin la temperatura de 70 — 140°C timp de 5 — 45 minute. Se supun apoi unor spălări repetate cu apă distilată și se usucă la temperatura de 30 — 80°C.

Operația de tratare cu soluții oxidante și de spălare cu apă distilată se repetă de cîte ori este necesar, pentru îndepărtarea substanțelor extractibile.

Dosar nr.: 83937 C 08 J 7/14
Data înregistrării: 17.11.1975 Titular:
Data publicării: 30.10.1979 Întreprinderea de medicamente — București.

ALECSANDRU PAVEL

Acțiunea distructivă a hidrogenului în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice. I

C.Z. 620.193:661.96.

Se prezintă fundamentele acțiunii distructive a hidrogenului și principalele deteriorări sau avarii care se pun pe seama acțiunii respective. Formele și intensitatea acțiunii distructive a hidrogenului se studiază, distinct, în cazul temperaturilor joase (atacul hidrogenului și fracturarea datorită hidrogenului) și în cazul temperaturilor ridicate (coroziunea prin hidrogen). Se expun unele particularități ale acțiunii hidrogenului asupra oțelurilor bistrat.

The destructive action of hydrogen and the main deteriorations or damages caused by it, are presented. The forms and intensity of the hydrogen destructive action is studied both at low temperatures (hydrogen attack and cracking due to hydrogen) and at high temperatures (hydrogen corrosion). Some peculiarities of the hydrogen action on double layer steels are discussed.

Представляются основания разрушающего действия водорода и главные повреждения или аварии которие возлагаются на соответствующегося действия. Формы и интенсивность разрушающегося действия водорода изучаются, особо, в случае низких температур (нападение водорода и разрыв благодаря водорода) и в случае повышенных температур (коррозия через водород). Представляются некоторые особенности действия водорода над двухслойных стальей).

Ampla experiență industrială, acumulată de-a lungul anilor, demonstrează că, în urma contactului mai mult sau mai puțin îndelungat al componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice cu mediile care conțin hidrogen, poate avea loc pătrunderea hidrogenului în metal, procesul respectiv numindu-se *hidrogenare* a materialului metalic dat. Printre altele, acest proces generează diminuarea bruscă a rezistenței mecanice și distrugerea fragilă ale unor elemente, utilaje și instalații de mare răspundere, care conțin substanțe nocive, inflamabile și/sau explozive la temperaturi și presiuni înalte.

Principalele deteriorări și, respectiv, avarii, care, de obicei, se pun pe seama *acțiunii distructive* a hidrogenului, sînt următoarele:

1) fisurarea și distrugerea fragilă a rezervoarelor, recipientelor și conductelor în care *hidrogenul* se află sub presiune;

2) fisurarea corosivă a elementelor și dispozitivelor care vin în contact nemijlocit cu diferite medii tehnologice (lichide sau gazoase) ce conțin *hidrogen sulfurat;*

3) așa-zisa *boală de hidrogen*, care se manifestă și, deci, se identifică prin formarea unor umflături — cu aspect de bășici (blistering) — pe suprafața elementelor de oțel care este în contact îndelungat cu soluții acide sau alcaline de *hidrogen sulfurat* ori cu alte medii tehnologice *active* (din punctul de vedere al *hidrogenului);*

4) *decarburarea* oțelurilor, sub acțiunea *hidrogenului*, la temperaturi ridicate;

5) *afînarea* oțelurilor, datorită *metanului* care se generează în procesul decarburării de la pct. 4;

6) fragilizarea, cauzată de *hidrogen*, a componentelor aparatelor de schimb de căldură care se află în contact direct cu *apa* etc.

Rareori, însă, acestea se manifestă singular și distinct, de cele mai multe ori ele combinîndu-se unele cu altele și, în plus, fiind însoțite de procese clasice de coroziune propriu-zisă. De aceea nu sînt deloc rare cazurile practice cînd este imposibilă discriminarea netă a deteriorărilor și/sau avariilor datorite acțiunii distructive a hidrogenului de cele ce puteau apare în absența acțiunii respective. Se explică, astfel, și terminologia mai veche, uneori destul de ambiguă, utilizată în numeroase surse bibliografice, și anume: hydrogen sulphide attac, hydrogen sulphide corrosion, hydrogen sulphide cracking, hydrogen sulphide corrosion cracking, sulphide corrosion cracking, sulphide cracking, hydrogen blisters, hydrogen blistering, hydrogen embrittlement, hydrogen cracking, hydrogen-assisted cracking, hydrogen induced cracking, hydrogen embrittlement cracking, stress corrosion, hydrogen sulphide stress corrosion cracking, cracking and fracture in the presence of hydrogensulphide, hydrogen

Dr. ing. ALEXANDRU PAVEL, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

attac etc. — în limba engleză; Der wasserstoffinduzierte Bruch, Wasserstoffrisskorrosion, Wasserstoffspannungskorrosion, Wasserstoffversprödung und Spannungsrisskorrosion, Schädigung durch Wasserstoff etc. — în limba germană; vodorodnaia korrozia, vodorodnaia hrupkost, vodorodnoe ohrupcivanie, vodorodnaia ustalost, vodorodnoe rastreskivanie, vodorodnaia attaka, vodorodnoe razruşenie, serovodorodnoe ohrupcivanie, sulfidnoe rastreskivanie, korrozionnoe rassloenie, nizkotemperaturnoe serovodorodnoe razruşenie etc. — în limba rusă; corrosion fissurante dans H_2S, fissuration interne par l'hydrogène, fragilisation par l'hydrogène, corrosion sous contrainte etc. — în limba franceză; coroziunea hidrogenului, atacul hidrogenului, fisurarea prin hidrogen, fisurarea sau fracturarea în mediu de hidrogen, fisurarea sau fracturarea în mediu de H_2S etc. — în limba română ş.a.m.d.

În anii din urmă, cercetătorii de specialitate au convenit ca procesele şi efectele corespunzătoare hidrogenării metalelor în general şi a oţelurilor sau bimetalelor în particular să fie grupate şi studiate în mod distinct astfel:

a) procese (şi efectele lor) *fizice* la temperaturi joase, cînd hidrogenarea se produce ca rezultat al unor acţiuni electrochimice (coroziune, decapare, tratare cu acizi, prelucrare catodică etc.), în principal de joasă temperatură, cu participarea ionilor de hidrogen, care se reduc şi se absorb de metal; acestor procese le corespunde aşa-zisa fragilizare fizică sau fragilizarea datorită hidrogenului;

b) procese (şi efectele lor) *chimice* la temperaturi (şi presiuni) ridicate, cînd hidrogenarea se produce — în medii gazoase cu hidrogen, în condiţiile presiunilor şi temperaturilor suficient de înalte — ca rezultat al disociaţiei termice a moleculei de hidrogen, cu formarea hidrogenului atomar, acesta din urmă fiind absorbit de metal şi intrînd în reacţie cu carburile; proceselor respective le corespunde aşa-zisa fragilizare chimică sau coroziunea datorită hidrogenului.

Aşadar, indiferent de natura (acidă, alcalină sau neutră a) mediilor tehnologice, hidrogenul poate interacţiona cu oţelurile fie fizic (prin adsorbţie, absorbţie şi/sau difuziune), fie chimic (prin decarburare). Din păcate, interacţiunea hidrogenului cu elementele (Be, Mg, Al, Si, Sn, N, P) de aliere sau de însoţire care formează hidruri nu a fost cercetată, în măsură suficientă, pînă în prezent [204].

În mod deosebit trebuie să se aibă în vedere că, oricare ar fi condiţiile interacţiunii oţelurilor cu mediile tehnologice, se impune o netă distincţie între procesele chimice care eliberează hidrogen în condiţii prielnice pentru absorbţia de către oţel şi procesele chimice în care însuşi hidrogenul intră în reacţie cu constituenţii oţelului. Bunăoară, la temperatură normală, oţelul poate absorbi o însemnată cantitate de hidrogen, dacă el vine în contact cu o soluţie de acid sulfuric, conform reacţiei:

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + 2H, \qquad (1)$$

deoarece hidrogenul, *în stare atomară*, se formează chiar la suprafaţa metalului. Următoarea reacţie chimică:

$$Fe_3C + 4H^+ + 4e \rightarrow 3\,Fe + CH_4 \qquad (2)$$

Tabelul 1

MĂRIMILE PRIVIND EXPRIMAREA CONŢINUTULUI DE HIDROGEN ÎN METAL [194]

Simbolul	Denumirea	Semnificaţia	Unitatea de măsură
C_A	Concentraţia atomară	Numărul atomilor de hidrogen la un atom de metal	—
V_0	Volumul relativ	Volumul hidrogenului raportat la volumul metalului	cm^3/m^3
$P_{\%}$	Concentraţia procentuală masică	Grame de hidrogen la 100 de grame de metal	% mas., g/(100 g)
G_0	Indicatorul volumic	Volumul gazului (hidrogenului) raportat la masa metalului	cm^3/kg
p.p.m.	Părţi per milion	La 1 p.p.m. corespund 10^{-4} procente masice deci, 1 p.p.m. = $= 10^{-4}\ P_{\%}$	

Notă. Pentru sistemul fier—hidrogen, este corespunzătoare următoarea corelaţie: 1 p.p.m. = 0,0001% mas. = $10^{-4}\ P_{\%}$ = 0,0000553% at. = = 0,0873% vol. = 11,1 cm^3/kg.

Tabelul 2

COEFICIENŢII DE TRANSFORMARE PENTRU MĂRIMILE PRIVIND CONŢINUTUL DE HIDROGEN ÎN FIER (DENSITATEA RELATIVĂ 7,88; MASA ATOMICĂ 55,84) [182].

Mărimea iniţială / Mărimea calculată	C_A	V_0	$P_{\%}$	G_0
C_A	1	$633 \cdot 10^{-6}$	$553 \cdot 10^{-3}$	$498 \cdot 10^{-8}$
V_0	$0{,}158 \cdot 10^4$	1	875	$788 \cdot 10^{-5}$
$P_{\%}$	1,810	$115 \cdot 10^{-5}$	1	$892 \cdot 10^{-8}$
G_0	$0{,}200 \cdot 10^6$	121,7	$111 \cdot 10^3$	1

Exemplu: Dacă $V_0 = 89$, atunci $C_A = 633 \cdot 10^{-6} \cdot 89 = 5{,}6337 \cdot 10^{-2} \rightarrow$ circa 0,06 atomi de hidrogen la 1 atom de fier, $G_0 = 121{,}7 \cdot 89 = 1{,}08313 \cdot 10^4 \rightarrow$ circa 11 dm^3 de hidrogen la 1 kg de metal, $P_{\%} = 115 \cdot 10^{-5} \cdot 89 = 0{,}10235 \rightarrow$ circa 0,1 g de hidrogen la 100 g de metal.

(dintre cementită şi hidrogen), începe, însă, abia la temperatura de 220 — 320°C şi poate avea loc atît în condiţiile hidrogenului *in statu nascendi*, cît şi în condiţiile hidrogenului *molecular* (bineînţeles, cu un consum energetic ceva mai ridicat).

Pentru exprimarea conţinutului de hidrogen în metal, în practica şi literatura tehnică de specialitate se utilizează mărimile centralizate în tabelul 1, coeficienţii corespunzători de transformare fiind cei redaţi în tabelul 2.

După cum se cunoaşte, în oţelurile care, însă, nu au ajuns în contact cu mediile tehnologice agresive, active din punctul de vedere al hidrogenului, este conţinut aşa-numitul „hidrogen metalurgic" [192], a cărui provenienţă este legată de procesele de elaborare, tratament termic, sudare ş.a. (tab. 3), care nu fac obiectul lucrării prezente.

Principala cauză a hidrogenării, *la temperaturi joase* (în general, sub 200°C), este polarizarea cato-

Tabelul 3

CONȚINUTUL DE HIDROGEN METALURGIC

Materialul	G_0, cm³/kg	Sursa
Oțelul Martin acid	Pînă la 30 — 50	[119]
Oțelul Martin bazic	Pînă la 50 — 90	[119]
Oțelul elaborat* sub vacuum (metal lichid) turnat în oală	Pînă la 20	[194]
Blumurile recoapte (pentru dehidrogenare) la 660 — 700°C	Sub 20	[119]
Metalul sudurilor și al ZIT	Pînă la 100 — 1 080	[119] **

* La elaborarea oțelului lichid cu abur, G_0 crește peste 20 cm³/kg.

** Influența hidrogenului, care pătrunde în suduri în timpul procesului de sudare, este studiată în lucrările [38, 41, 45, 64, 102, 118, 130, 131, 137, 141, 194, 207 etc.].

Observație. Creșterea conținutului de hidrogen așa-zis metalurgic, în metal, este de asemenea posibilă ca rezultat al tratamentului termic în atmosfere reducătoare și al altor cîteva procese tehnologice mecanice privind fabricarea componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice [4, 63, 64, 119, 186, 194, 222, 225 etc.].

dică a suprafeței tehnologice a peretelui din oțel, aflat în contact nemijlocit cu medii electrolitice, care — în practică — se poate produce ca efect al unuia dintre următoarele procese, principial diferite: a) autodizolvarea (prin coroziune sau prin atac chimic) și b) tratamentul electrochimic cu aplicare de curent electric (privind aplicarea de acoperiri protectoare galvanice, degresarea catodică, atacul chimic, protecția electrică etc.).

În marea lor majoritate, lucrările moderne consultate [1—225] furnizează informații concludente despre absorbția de către oțeluri a hidrogenului atomar și notează, cu insistență, imposibilitatea penetrației directe a hidrogenului molecular în oțeluri, aceasta datorită dimensiunilor relativ mari ale moleculelor corespunzătoare. Cu toate acestea, în microgolurile (pori, fisuri, dislocații, discontinuități structurale etc.) din masa oțelurilor puse în operă, întotdeauna, s-a găsit gaz, respectiv hidrogen molecular, cu urme neînsemnate de hidrogen atomar, corespunzător condițiilor de echilibru la temperatura și presiunea date *. Ceva mai mult, prezența hidrogenului molecular a fost depistată — prin metodele autoradiografiei ** — chiar și în limitele conturului dintre granule (grăunți). Schema principială de bilanț, corespunzătoare — — într-o primă aproximație — hidrogenării la temperaturi joase a oțelurilor puse în operă pentru componentele instalațiilor tehnologice petrochimice, este dată în figura 1. Legile termodinamicii și cinetica fenomenelor electrochimice care determină pătrunderea hidrogenului în oțeluri, la temperaturi joase, sînt amplu studiate în lucrările [4, 6, 7, 12, 15, 16, 18, 20, 25, 28, 38, 41, 46, 49, 51, 52, 61, 63, 112, 114, 119, 121, 123, 136, 141, 148, 149, 151, 172, 178, 182, 185, 193, 194, 197, 198, 215 etc.]. În mod deosebit se va reține că hidrogenarea la temperaturi joase ($t \leqslant 200°C$) a componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice este consecința incidentă a coroziunii electrochimice (autodizolvării), care se produce cu depolarizare de hidrogen. Principial, hidrogenarea respectivă mai poate fi consecința manifestării unor procese electrochimice și, de asemenea, a unei incorecte protecții anticorosive catodice.

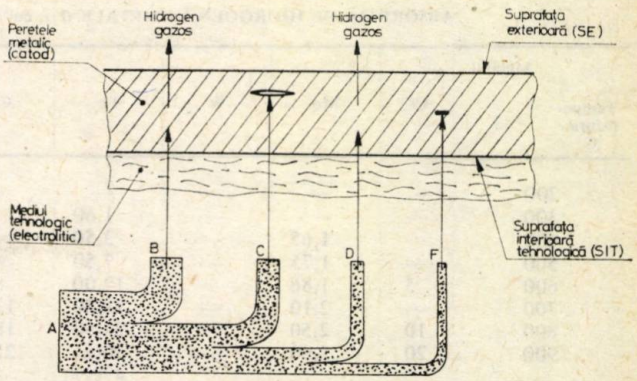


Fig. 1. Schema de bilanț a hidrogenului generat în condițiile apariției ionilor H^+ la suprafața interioară tehnologică a peretelui din oțel aflat în contact unilateral cu mediul tehnologic electrolitic:

A — fluxul total de hidrogen care se descarcă asupra peretelui metalic; *B* — fluxul de hidrogen care difuzează — prin perete — spre suprafața exterioară și care, sub forma bulelor de gaz, se elimină, îndepărtîndu-se astfel din soluție; $C + D + F$ — fluxul de hidrogen care pătrunde în masa metalică a peretelui; *C* — fluxul de hidrogen care, recombinîndu-se în molecule în discontinuitățile interne, se acumulează în microgoluri → microcolectoare interne; *D* — idem *B*, dacă expunerea în mediul tehnologic (electrolitic) este unilaterală; *F* — fluxul de hidrogen care, în stare atomară, se dizolvă în rețeaua cristalină a fierului, transformîndu-se în protoni — cu cedarea electronilor în complexul electronic asociat al metalului — ce rămîn în soluție solidă.

Notă. Conform datelor publicate de Smialowski [182], în microcolectoarele interne apar suprapresiuni ale hidrogenului C de ordinul a $10^4 - 10^6$ *MPa*. Unele dintre datele mai mult sau mai puțin recente indică, însă, suprapresiuni ceva mai moderate — de ordinul a $10^2 - 10^3$ *MPa* (respectiv: 1,00 — 19,8 *MPa* [14, 161], 130 *MPa* [194]).

Dizolvarea* *la temperaturi ridicate* (în general, peste 200°C) a hidrogenului în metale este precedată de absorbția la suprafață și disocierea în atomi a hidrogenului dat, care numai după aceea pătrunde în masa metalică (hidrogenul molecular nu penetrează în metal nici la temperaturi ridicate!), problemele interacțiunii metal-hidrogen, în acest caz, fiind expuse amplu în lucrările [1, 48, 60, 119, 126, 129, 141, 148, 167, 184 etc.]. Smialowski notează [182] că concentrația de gaz dizolvat (absorbit) în metal depinde de presiunea parțială a hidrogenului molecular și de gradul disocierii sale termice $H_2 \rightleftarrows 2H$, modificabil cu temperatura. În condițiile contactului hidrogenului molecular cu fierul sau cu alte metale, formarea hidrogenului atomar se produce chiar la temperaturi relativ joase (200 — 300°C), aceasta ca rezultat al acțiunii catalitice a suprafeței metalice asupra reacției de disociere a moleculelor. Absorbția de hidrogen în metale, la presiune constantă, rezultă din tabelul 4, dependența solubilității hidrogenului

* La presiunea de 0,0981 MPa și temperatura de 298 K → → 25°C, $K_{dis} = 2{,}56 \cdot 10^{-34}$ [194].

** Laurent J. P. ș.a. — Corrosion (Fr.), 1972, **20**, *2* 113—120.

* În literatura tehnică, alături de termenul *dizolvare* → solubilizare, se mai utilizează, de asemenea, termenii: absorbție și ocluzie → ocluziune, care, aici, reflectă numai faptul însuși al absorbției de hidrogen și al reținerii acestuia în metal. În diferite limbi: occlusion, occluded gas, occlusion of gas (E); okklusion (G); okkliuzia (R). Cum se știe, ocluziunea, propriu-zisă, reprezintă bula de gaze rămasă în masa metalică după turnarea unei piese.

Tabelul 4

ABSORBȚIA DE HIDROGEN ÎN METALE G_H, cm³/kg, LA PRESIUNEA CONSTANTĂ DE 0,0981 MPa [48]

Metalul / Temperatura, °C	Cr	Mo	W	Fe	Co	Ni	Pt	Cu	Ag	Au	Al
200	—	—	—	—	—	17,0	—	—	—	—	—
300	—	—	—	1,60	—	23,5	—	—	—	—	—
400	—	1,65	—	3,50	—	31,5	0 65	0,6	0 55	—	—
500	—	1,75	—	7,50	—	41,0	—	1,6	1,10	—	—
600	5	1,86	—	12,00	8,9	52,5	0,75	3,0	1,76	—	—
700	—	2,10	—	18,50	12,2	65,0	—	4,9	2,32	—	1,5
800	10	2,50	—	24,50	18,5	77,5	0,95	7,2	3,34	—	4,9
900	20	2,90	—	30(α) 47(γ)	25,2	91,0	1,35	10,8	4,27	—	14,8
1 000	30	5,00	—	55,00	32,1	98,0	2,00	15,8	—	—	30,0
1 100	42	6,20	—	70,00	43,3	121,5	3,50	63,0	—	—	—
1 200	—	—	—	82,50	54,4	142,5	5,20	81,0	—	—	—
1 300	—	—	—	101,00	—	147,0	7,70	100,0	—	—	—
1 400	—	—	—	105(γ) 101(δ)	—	162,0	11,50	118,0	—	—	—
1 500	—	—	—	—	—	416,0	—	136,0	—	—	—
1 600	—	—	1,0	280	—	431,0	—	—	—	—	—
1 700	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—
1 900	—	—	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—
2 000	—	—	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—
Temperatura de topire, °C	1615	2620	3410	1535	1480	1452	1755	1083	961	1063	659
Căldura de absorbție ΔH kJ/mol	—	59,0	41,9*	56,0	64,9	24,7	144,0	77,3	50,3	—	212,0

* La temperatura termodinamică de 1 900 — 2 700 K.

Tabelul 5

CONSTANTA DE SOLUBILITATE PENTRU ABSORBȚIA HIDROGENULUI, LA PRESIUNEA DE 0,0981 MPa, ÎN OȚELUL Cr/Ni/Ti DE TIP 12H18N10T (GOST) [194]

Temperatura metalului, °C	300	400	500	600	700	800	900
Constanta K_H	30	36	42	46	53	59	68

de presiune, în cazul oțelurilor de construcție, avînd forma [194]:

$$G_H = K_H \sqrt{p}, \qquad (3)$$

în care:

G_H reprezintă cantitatea de hidrogen absorbit, cm³/kg;

p — presiunea (parțială a) hidrogenului, MPa;

K_H — constanta de solubilitate (absorbție), care, pentru absorbția hidrogenului în oțelul sovietic 12H18N10T, la presiunea de 0,0981 MPa și temperatura de 300 — 900°C, are valorile indicate în tabelul 5, iar pentru dizolvarea hidrogenului în alte oțeluri are valorile rezultate — pentru presiunea de 0,0981 MPa — din figura 2, ecuația sa fiind următoarea (pentru $p = 0{,}0981$ MPa):

$$K_H = K_0 \exp(-\Delta H/2RT), \qquad (4)$$

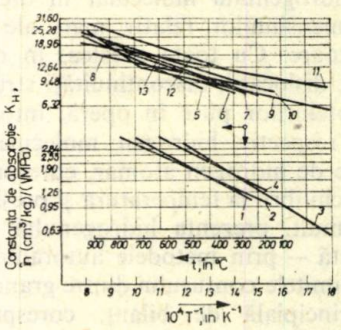


Fig. 2. Dependența de temperatură, la presiunea de 0,0981 MPa, a constantei de absorbție K_H pentru diferite tipuri de materiale metalice (simbolizate conform GOST — U.R.S.S.) [194].

Nr. crt.	Materialul	Nr. crt.	Materialul
1	Oțelul de tip 20H13	8	Aliajul de tip HN77TIuR
2	Oțelul de tip 12H2MFB	9	Aliajul de tip H20N72M4BIu
3	Oțelul de tip 12MH	10	Aliajul de tip H11N14V2M2
4	Oțelul de tip 30 HMA	11	Oțelul de tip 12H18N10T
5	Aliajul de tip HN35V3T	12	Nichelul
6	Aliajul de tip H15N19V3B	13	Aliajul de tip HN80TBIu
7	Aliajul de tip H15N25V2M4B		

Tabelul 6

CONSTANTA DE SOLUBILITATE PRIVIND ABSORBȚIA DE HIDROGEN ÎN METAL LA PRESIUNE CONSTANTĂ (p = 0,0981MPa) [194]

Materialul metalic (GOST, U.R.S.S.)	Formula (4)	Temperatura metalului, °C
Oțelul de tip 30HMA	$K_H = 16{,}17\ \exp(-40224/2RT)$	400 — 600
Oțelul de tip 12H2MFB	$K_H = 9{,}04\ \exp(-36453/2RT)$	400 — 700
Oțelul de tip 20H13	$K_H = 11{,}70\ \exp(-40224/2RT)$	400 — 700
Oțelul de tip 15H14N14V2M	$K_H = 10{,}27\ \exp(-14246/2RR)$	400 — 900
Oțelul de tip 08H18N10T	$K_H = 14{,}30\ \exp(-15922/2RT)$	500 — 900
Oțelul de tip 09H14N19V2BR1	$K_H = 14{,}35\ \exp(-20112/2RT)$	400 — 900
Aliajul de tip HN35VT	$K_H = 32{,}32\ \exp(-32263/2RT)$	500 — 900
Aliajul de tip H20N72M4V2	$K_H = 16{,}35\ \exp(-20534/2RT)$	300 — 700
Aliajul de tip HN77TIuR	$K_H = 7{,}64\ \exp(-32263/2RT)$	400 — 900
Aliajul de tip HN80TBIu	$K_H = 25{,}04\ \exp(-25978/2RT)$	400 — 900
Nichelul	$K_H = 28{,}64\ \exp(-23883/2RT)$	500 — 900

unde:

K_0 este un coeficient preexponențial (tab. 6);

ΔH — căldura de dizolvare (absorbție), indicată în tabelele 5 și 6;

R — constanta universală a gazelor;

T — temperatura termodinamică, K.

Arciakov [4, 194] grupează metalele care absorb hidrogenul, la temperaturi ridicate, astfel: a) metale la care absorbția respectivă se intensifică cu creșterea temperaturii, caracterizată prin ocluziuni endotermice și b) metale (Pd, Zr, Ti, V, Th, Ta, metalele rare) care, intrînd în combinație chimică cu hidrogenul, formează hidruri, caracterizate prin ocluziuni exotermice. Pentru $t \in [300, 700]$°C, hidrotgenul se absoarbe repede în metal, însă, pentru emperaturi mai ridicate ($t > 700$°C), hidrurile se descompun și hidrogenul gazos începe să se separe din metal. Se va remarca diferența notabilă privind solubilitatea hidrogenului în oțeluri de clase diferite. Bunăoară, oțelurile austenitice pot dizolva hidrogenul de aproximativ patru ori mai mult decît oțelurile carbon și de circa șase ori mai mult decît oțelurile (20H13, 12H7SMT, 15H12VMF — GOST, U.R.S.S.) ferito-austenitice. Permeabilitatea față de hidrogen a oțelurilor, în condițiile presiunilor și temperaturilor ridicate, este studiată pe larg în lucrările [4, 48, 63, 119, 126, 146, 184 etc.),

1. Formele și intensitatea acțiunii distructive a hidrogenului

1.1. *Cazul temperaturilor joase ($t \leqslant 200$°C)*

În practică, formele principale ale acțiunii distructive a hidrogenului asupra oțelurilor, în condițiile hidrogenării componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice, sînt următoarele:

1) separarea în straturi, respectiv stratificarea interioară sau *exfolierea*, însoțită de formarea unor bășici (umflături) superficiale; în continuare, procesul de deteriorare *mecanică* a metalului prin exfoliere, aceasta datorită pătrunderii în metalul respectiv a hidrogenului aproape pur, format în urma prezenței coroziunii electrochimice, se va numi *atacul hidrogenului;*

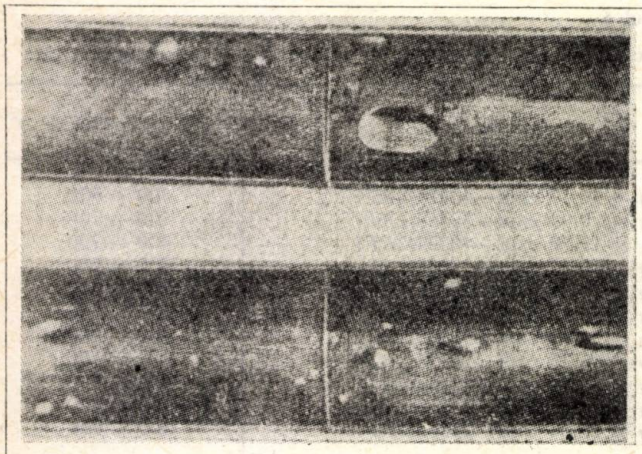
2) fisurarea, respectiv fracturarea, (și) cu generarea de fisuri care străbat pînă la suprafață; în continuare, procesul respectiv se va numi *fracturarea datorită hidrogenului.*

De regulă, sensibilitate la fracturare prezintă oțelurile cu valori relativ înalte ale rezistenței de rupere sau cu niveluri ridicate ale eforturilor unitare remanente. Dimpotrivă, oțelurile mai puțin solicitate, în condiții similare, sînt afectate de atacul hidrogenului (fig. 3, 4). Se va remarca absența sensibilității la fracturare la oțelurile care sînt supuse procesului de bășicare (blistering).

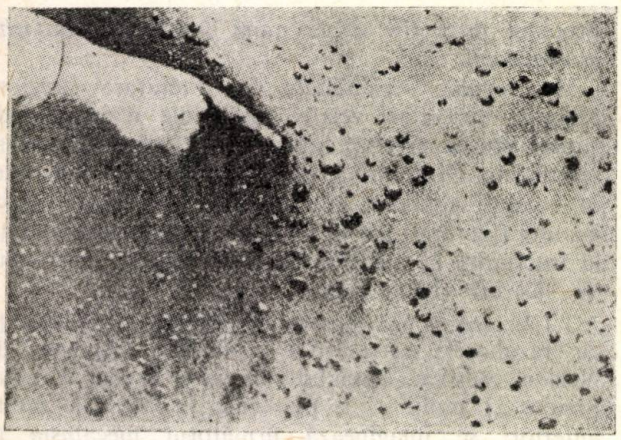
1.1.1. *Atacul hidrogenului.* În deplină concordanță cu rezultatele cercetărilor valoroase efectuate de Nelson, Bastien, Arciakov, Cernîh, Ikeda, Kikuta, Șreider și mulți alții, publicate în lucrările citate anterior, se imaginează următorul mecanism al atacului hidrogenului (fig. 5).

Hidrogenul atomar, separat pe porțiunile metalice cu rol de catod (fig. 5, a), difuzează în metal, pînă cînd întîlnește o discontinuitate internă de material (defecte de tip stratificări, sufluri, incluziuni de zgură etc.) sau chiar de structură. Aici, hidrogenul atomar se recombină în molecule și formează hidrogenul gazos, care nu mai poate difuza mai departe în metal. Rezultă, deci, că discontinuitatea internă se transformă, astfel, într-un microcolector de hidrogen gazos, care se acumulează fără întrerupere. Volumul microcolectorului respectiv fiind inițial relativ constant, presiunea hidrogenului acumulat în el crește și, la un moment dat, metalul respectiv sau se fisurează, sau se separă în straturi distincte (fig. 5, b) — se exfoliază —, pe suprafața (interioară, exterioară) a peretelui metalic formîndu-se o serie de umflături care, uneori, încep să crape fie în zona lor polară, fie în preajma conturului (fig. 4, b). Diametrul acestor umflături variază între 3 și 300 mm, pe unele dintre ele constatîndu-se crăpături cu lățimea pînă la 1 mm și chiar mai mult. De cele mai multe ori, umflăturile respective apar pe suprafața interioară tehnologică a peretelui metalic, dar se cunosc cazuri izolate cînd ele au apărut și pe suprafața exterioară (fig. 4).

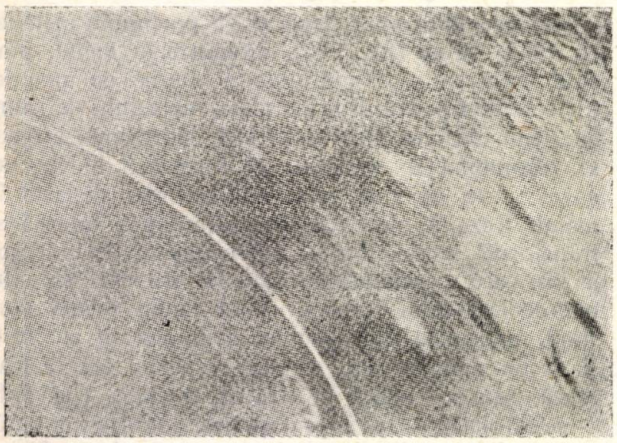
Acest proces (mecanic) distructiv a fost observat în special la elementele și sistemele (tubulaturi de conducte, rezervoare, unele aparate de tip coloană ș.a.) executate din oțeluri carbon sau din oțeluri slab aliate cu mangan și siliciu, care lucrau în contact cu petrol brut sulfuros, produse petroliere sulfuroase sau nestabilizate și fracțiuni propan-butan, cu



a



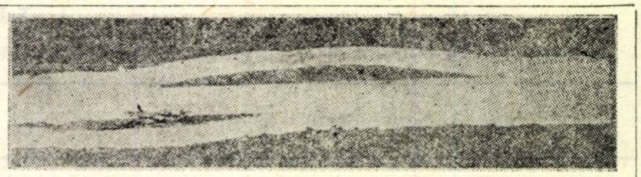
b



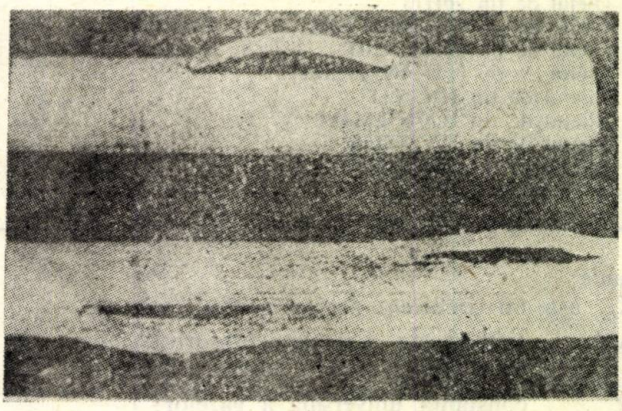
c

Fig. 3. Umflături pe suprafața de lucru (suprafața interioară tehnologică → SIT), apărute în urma exfolicrii metalului ca rezultat al atacului hidrogenului [10, 161, 194]:

a — tubulatura unei conducte tehnologice de benzină sulfuroasă; *b* — peretele unui rezervor de petrol brut; *c* — peretele unui rezervor de propan-butan.



a



b

Fig. 4. Stratificarea internă (exfolierea) a metalului ca efect al atacului hidrogenului [10, 161, 194]:

a — peretele unui rezervor de benzină nestabilizată; *b* — peretele unui aparat tehnologic (de tip coloană).

Observație. Secțiunea transversală, practicată prin umflături, evidențiază forma lor prelungă și orientarea acesteia în direcția fibrajului corespunzător laminării.

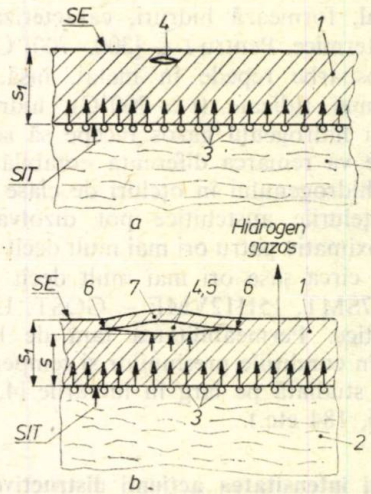


Fig. 5. Schematizarea mecanismului atacului hidrogenului [161]:

a — peretele metalic (cu grosimea totală inițială s_1) încă neatacat de hidrogen; *b* — peretele metalic (cu rol de catod, având grosimea efectiv disponibilă *s*) atacat de hidrogen; *1* — peretele propriu-zis; *2* — mediul tehnologic agresiv (activ din punctul de vedere al atacului hidrogenului); *3* — hidrogenul atomar; *4* — discontinuitatea internă (defectul) de material; *5* — microcolectorul intern de hidrogen atomar → hidrogen molecular; *6* — separarea în straturi (exfolierea) a metalului; *7* — umflătura care apare pe suprafața (interioară, exterioară) a peretelui metalic atacat.

medii conținînd hidrogen sulfurat, combinații de cianuri, acid fluorhidric, apă de drenaj, picături sau pelicule de apă de condensare etc. În majoritatea cazurilor, separarea internă în straturi a metalului, ca rezultat al atacului hidrogenului, nu a apărut imediat după darea în exploatare a componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice, ci după o durată de serviciu * de 2 — 8 ani, la temperaturi de 30 — 200°C și presiuni de 2 — 20 bar (parametrii tehnologici).

* Sînt semnalate [194] destule situații practice cînd procesul de băşicare a apărut la numai cîteva săptămîni după începerea exploatării tehnologice, constatîndu-se o hidrogenare intensă în perioadele cînd condițiile climatice facilitau condensarea abundentă a umidității.

Practic, gazul extras din umflăturile închise, etanşe, a constat din hidrogen molecular (99,5% vol), suprapresiunile din microdepozitele respective fiind de 100 — 198 bar. Este neîndoios, însă, că aceste din urmă presiuni, măsurate în umflăturile deja formate, au fost considerabil mai mici decît cele iniţiale, corespunzătoare hidrogenului gazos acumulat în microcolectoarele interne în momentul generării exfolierilor. Evident, suprapresiunile de ordinul a 100 — 200 bar → 10 — 20 MPa au ca efecte numai extinderea suprafeţei interne de desprindere a straturilor şi creşterea înălţimii umflăturilor pînă la fisurarea acestora (soldată cu expulzarea hidrogenului gazos), grosimea de perete efectiv disponibilă diminuîndu-se în mod inevitabil şi generîndu-se, astfel, iminente pericole de avarie. În cazul hidrogenării oţelurilor predeformate, pentru toate celelalte condiţii identice, cea mai mare probabilitate de apariţie a umflăturilor revine zonelor întinse (extradosul tubulaturilor curbe, exteriorul fundurilor şi racordărilor bombate etc.) [119].

Atacul hidrogenului este facilitat de incontinuitatea metalului (datorită prezenţei suflurilor, incluziunilor de zgură, micro- şi macroporilor, segregărilor etc.), slaba coeziune a fibrajului de laminare, nivelul ridicat al eforturilor unitare de calcul (proiectare) sau de serviciu în condiţiile unor înalte caracteristici de plasticitate, agresivitatea şi durata acţiunii îndelungate ale mediului tehnologic electrocorosiv, regimul temperaturilor (mediului de lucru, peretelui metalic), de asemenea de către toţi ceilalţi factori care stimulează şi, deci, intensifică hidrogenarea metalului → → prezenţa în mediile tehnologice, în stare neutră sau combinată — sulfuri, fosfuri, arsină etc. —, a unor elemente din grupele V (P, As, Sb, Bi) şi VI (S, Se, Te) ale sistemului periodic, a anumitor combinaţii ale mercurului, plumbului şi staniului, a hidrogenului sulfurat * etc. [11, 135, 141, 158, 176, 182, 190, 194, 199, 203 etc.]. Cele mai sensibile la atacul hidrogenului s-au dovedit a fi oţelurile necalmate. De remarcat că, deocamdată, cazuri practice de exfoliere a oţelurilor austenitice nu se cunosc, deşi oţelurile respective nu sînt imune la atacul hidrogenului.

Dacă procesul exfolierii se finalizează prin apariţia de umflături crăpate, ceea ce în practică s-a constatat de nenumărate ori, atunci se iveşte pericolul serios al fisurării distructive intempestive a componentelor instalaţiilor tehnologice petrochimice, dintre care multe lucrează la presiuni destul de ridicate (pînă la 50 bar şi chiar mai mult). Evident, aceasta va fi inevitabil însoţită de expulzarea violentă, în spaţiul înconjurător, a substanţelor inflamabile şi nocive, ceea ce face posibilă declanşarea înlănţuită a unor explozii, incendii şi intoxicări ale personalului muncitor pe enorme suprafeţe din incinta şi din preajma combinatelor petrochimice moderne, soldate cu jertfe şi pagube materiale imprevizibile, incalculabile.

1.1.2. *Fracturarea datorită hidrogenului.* După urmările sale, fracturarea oţelurilor datorită hidrogenării, în urma unei serioase înrăutăţiri a caracteristicilor lor mecanice *, este incomparabil mai periculoasă, ma cu seamă că, pentru amorsarea procesului mecanodistructiv respectiv, este suficient un conţinut de hidrogen în oţel nu prea ridicat.

Conform opiniilor formulate de Beachem [19] şi reluate de recentele numeroase surse bibliografice antecitate, mecanismul fracturării şi, deci, cinetica evoluţiei fisurilor corespunzătoare include următoarele patru stadii: incubaţia (inducţia), apariţia fisurilor, proliferarea lor lentă şi, în final, propagarea rapidă a acestora prin metalul sănătos. Cum s-a constatat practic (în [194] se exemplifică fracturarea tubulaturii — cu suduri — a unei conducte de gaze naturale impurificate cu H_2S), fisurile respective sînt transcristaline şi foarte adînci, de cele mai multe ori [113]. În unele cazuri, însă, au fost depistate şi fisuri microscopice cu dispunere intercristalină [141, 193].

O influenţă determinantă asupra sensibilităţii oţelurilor la fracturarea prin hidrogen revine compoziţiei chimice, structurii, caracteristicilor mecanice, stării de predeformare, eforturilor unitare reziduale şi numeroşilor factori constructivi sau de execuţie mecanotehnologică (sudare → suduri, tratamente mecanice, tratamente termice etc.), mai mult sau mai puţin stăpîniţi.

Fără a afecta intensitatea procesului de hidrogenare propriu-zisă, nichelul (peste 1%) şi manganul cresc sensibilitatea oţelurilor la fracturarea prin hidrogen (datorită martensitei nerevenite — prin tratament termic [202]), iar siliciul are un efect invers. De altfel, pericolul de fracturare se amplifică odată cu micşorarea indicatorului (procentual) Si/Mn. Existenţa unui conţinut ridicat (cu numai un singur ordin de mărime [193]) de sulf şi fosfor, de asemenea, duce la sporirea sensibilităţii oţelurilor la fracturare. Practic, s-au dovedit a fi rezistente la distrugerea prin fracturarea datorită hidrogenului, aliajele de nichel de tip monel, inconel, nimonik şi hastelloy, aliajele cobaltului de tip stellit ş.a.

Oţelurile cu structură martensitică au cea mai mare sensibilitate la fracturarea prin hidrogen, iar oţelurile cu structură feritică au cea mai îndelungată perioadă de incubaţie, fracturarea lor devenind posibilă numai pentru valori extreme ale eforturilor unitare. De reţinut că, în cazul oţelurilor martensitice, compoziţia chimică nu afectează sensibilitatea la fracturare, distrugerile corespunzătoare localizîndu-se în zonele de aglomerare a martensitei (cu duritate maximă [202]). Tendinţa la fracturarea prin hidrogen se atenuează, însă, prin micşorarea grăuntelui, respectiv în urma trecerii de la starea călită la cea îmbunătăţită (cu revenire înaltă) şi se accentuează cu creşterea conţinutului de perlită lamelară [135].

Se atrage atenţia că prezenţa martensitei nu constituie condiţia necesară a manifestării fracturării, aceasta afectînd oţelurile carbon şi slab aliate chiar în condiţiile absenţei totale a martensitei în structură. Existenţa martensitei accentuează, numai, sensibilitatea la fracturarea prin hidrogen, ca urmare a

* Se presupune că hidrogenul sulfurat ar avea o acţiune anticatalitică, împiedicînd recombinarea în molecule a hidrogenului atomar [141].

* Se includ aici şi distrugerile corespunzătoare aşa-numitei „oboseli prin hidrogenare", respectiv solicitări variabile în condiţii de hidrogenare.

prezenței în metal a unor eforturi unitare reziduale suplimentare [194].

Sensibilitatea la fracturarea prin hidrogen crește odată cu creșterea caracteristicilor mecanice de tip σ și H, conform legii generale ilustrate exemplificativ în figura 6, cu sporirea durității (HB, HRC) remarcîndu-se, în plus, și o notabilă reducere a nivelului de sarcină minimă pentru care survine fracturarea [206]. Așadar, de regulă, oțelurile de înaltă rezistență (oțeluri slab aliate) vor fi mai puțin fiabile, din punctul de vedere al distrugerii prin fracturare, decît oțelurile obișnuite (oțeluri carbon).

Pornind de la legea prezentată în figura 6, Warren și Beckman [206] au formulat conceptul de *valoare critică a durității*, pentru HRC $<$ $<$ HRC_{cr} fiind exclusă cedarea oțelurilor prin fracturarea datorită hidrogenului, indiferent de mărimea eforturilor unitare. Se pare că valorile HRC_{cr} scad ca rezultat al deformării plastice prealabile la rece * [113, 135, 202], nivelul lor depinzînd determinant de condițiile de încercare, exploatare etc., ceea ce poate explica vădita neconcordanță dintre mărimile corespunzătoare recomandate în diferite lucrări de specialitate. Bunăoară, Asociația națională a inginerilor de coroziune (NACE) din S.U.A. recomandă HRC $\leqslant$ $\leqslant HRC_{cr} = 22$ pentru condițiile aspre de exploatare (medii active din punctul de vedere al hidrogenării, eforturi unitare superioare limitei tehnice de curgere, predeformări) [193], Hudgins și colab. [113] coboară nivelul la HRC $\leqslant HRC_{cr} = 15 - 16$, iar în experiențele din [194, 220] sau obținut valori HRC_{cr} și mai joase. În prezent, se crede că tendința oțelurilor spre fracturarea prin hidrogen este determinată de către nivelul limitei tehnice de curgere, sugerîndu-se abandonarea criteriului Warren-Beckman.

Sudurile componentelor din oțel ale instalațiilor tehnologice petrochimice se pot caracteriza, în general, printr-o deosebită sensibilitate la fracturarea datorită hidrogenului, în principal aceasta punîndu-se pe seama valorilor ridicate ale eforturilor unitare reziduale din materialul de adaos (MA) și din zona influențată termic (ZIT) [17, 113, 122, 141, 163, 194, 220 etc.]. Bates [17] a constatat că influența sudurilor este deosebită mai ales în cazul oțelurilor cu $\sigma_{0,2}$ relativ mic, care, altfel (nesudate), se disting printr-o redusă sensibilitate la fracturarea prin hidrogen.

Tendința spre distrugerea prin fracturare, provocată de sudare, poate fi atenuată în urma adoptării unor măsuri tehnice, ca: preîncălzirea tablelor la 100 — 150°C, micșorarea vitezei de răcire a sudurilor, utilizarea de electrozi adecvați (fără nichel și mangan, neaustenitici**, cu o compoziție chimică adecvată pentru asigurarea aceleiași rezistențe mecanice în MA și în MB), crearea unor eforturi unitare de compresiune în stratul superficial (în urma împroșcării și, deci, a ecruisării cu jeturi de alice) ș.a.

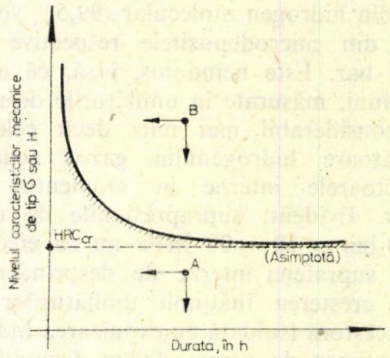


Fig. 6. Legea generală a dependenței sensibilității oțelurilor la fracturarea prin hidrogen de caracteristicile mecanice.

Notații: H — duritatea, în general; HB — duritatea Brinell; HRC — duritatea Rockwell C; σ — caracteristicile mecanice (rezistența de rupere σ_r, limita tehnică de curgere $\sigma_c = \sigma_{0,2}$, rezistența la oboseală σ_R etc.); A — domeniul punctelor de sub curba de dependență în care fracturarea nu survine; B — domeniul punctelor de deasupra curbei de dependență în care fracturarea este inevitabilă.

La tablele de oțel, laminate la cald, fragilizarea și fracturarea corespunzătoare prin hidrogen se manifestă în planul direcțiilor de laminare, însă această comportare preferențială se atenuează cu încălzirea [159]. În funcție de condițiile hidrogenării, Townsend [200] constată că influența temperaturii asupra distrugerii oțelurilor prin fracturarea datorită hidrogenului poate fi diferită, neunivocă și chiar cu caracter extremal (cu minimum).

1.2. *Cazul temperaturilor ridicate* ($t > 200°C$)

În industriile moderne chimică și petrochimică, o amplă dezvoltare au căpătat-o procesele industriale de sinteza amoniacului, hidrogenarea aldehidelor, reformarea catalitică a hidrocarburilor, dezalchilarea parafinelor, izomerizarea pentanului, obținerea hidrogenului prin descompunerea metanului etc., toate acestea prezentînd particularitatea utilizării tehnologice a hidrogenului la temperaturi ridicate (200 — 900°C) și presiuni înalte (50 — 300 bar → 5 — 30 MPa). Evident, în aceste condiții, metalele puse sub sarcină se vor hidrogena cu rapiditate, survenind acțiunea reciprocă hidrogen-metal care se finalizează prin fisurare.

În principal, acțiunea defavorabilă a hidrogenului asupra oțelurilor, la presiuni și temperaturi ridicate, vizează distrugerea componentei carburice, ceea ce duce la pierderea ireversibilă a caracteristicilor inițiale ale metalului. În tehnică, s-a acceptat ca acest proces distructiv fizico-chimic să se numească *coroziunea prin hidrogen* a oțelurilor, deși este îndoielnic că denumirea respectivă este corectă sub aspect fenomenologic.

De remarcat că, în condițiile utilizării — la temperaturi și presiuni înalte ale hidrogenului a — aliajelor de nichel și a altor materiale metalice care formează hidruri, devine posibilă *distrugerea fragilă* a metalelor respective, ca efect al formării hidrurilor corespunzătoare [194].

În urma coroziunii prin hidrogen, ca rezultat al *decarburării* oțelurilor conform reacției (2), în defectele rețelei cristaline a metalului se vor acumula produsele

* Efectul respectiv se lichidează prin recoacere [194].

** Epruvete din oțelul Cr/Mo/V de tip 12H1MF (GOST, U.R.S.S.), sudate cu electrozi austenitici, s-au fracturat cu rapiditate catastrofică (în numai 10 — 20 h de la punerea sub sarcină), fisurile apărînd exact după conturul de separație MB—MA [220].

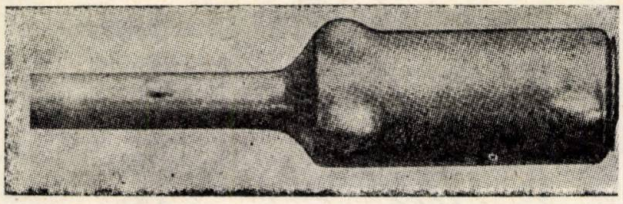


Fig. 7. Efecte ale coroziunii prin hidrogen în cazul unui sistem tubular din oţel carbon de calitate (oţel 20 — GOST, U.R.S.S.) [194].

de reacţie, respectiv metanul. Cum dimensiunea moleculei de metan este suficient de mare, ea nu poate difuza în masa metalică, acumulîndu-se ca atare şi generînd presiuni enorme pe conturul granulelor (grăunţilor), ceea ce se finalizează prin diminuarea rezistenţei mecanice, afînarea metalului şi fisurarea intercristalină corespunzătoare. Cu precădere, sînt atacate formaţiunile structurale perlitice, în care cementita este dispersată fin. Iată de ce, uneori, coroziunea prin hidrogen se mai defineşte ca fiind un proces de decarburare a oţelurilor, însoţit de fisurarea intercristalină, în urma căruia scad brusc caracteristicile mecanice şi, mai ales, cele plastice.

Decarburarea de acest tip a oţelurilor [4], care se desfăşoară începînd de la marginea granulelor, modifică nu numai caracteristicile de rezistenţă, plasticitate şi fluaj, ci afectează esenţial şi rezistenţa la coroziune, sub toate formele de manifestare ale sale [34—36, 54, 158, 168, 175, 182, 198, 204, 210 etc.]. Totodată, se produce fragilizarea reţelei metalice înseşi, care, astfel, devine sensibilă la procesele de rupere lentă, încetinită [33, 188 ş.a.].

Ca efect al coroziunii prin hidrogen, oţelul îşi pierde luciul metalic superficial caracteristic, devenind mat, caracteristicile sale fizico-mecanice se înrăutăţesc iremediabil *, iar acumularea de metan (sub presiune) în straturile superficiale poate genera formarea unor umflături ** ca cele exemplificate în figura 7.

Acţiunea distructivă mecanochimică a coroziunii prin hidrogen nu se manifestă imediat, ci numai după o menţinere determinată, la temperaturi şi presiuni corespunzător de ridicate, într-o atmosferă de hidrogen gazos, mecanismul procesului respectiv fiind detaliat în sursele bibliografice citate mai înainte.

Intervalul de timp τ_0, în decursul căruia nu se produc modificări sesizabile ale microstructurii şi caracteristicilor fizico-mecanice ale metalului, într-un mediu de hidrogen la temperaturi ridicate şi presiuni înalte, se numeşte perioadă sau *durată de inducţie* în procesul decarburării oţelurilor. Cunoaşterea dependenţei acestei durate de presiunea p, în *MPa*, a hidrogenului şi de temperatura T, în *K*, a peretelui metalic are o mare însemnătate practică, deoarece în funcţie de τ_0 se va putea aprecia corect mărimea nepericuloasă a duratei de serviciu $\tau_s \leqslant \tau_0$ a componentelor instalaţiilor tehnologice petrochimice. Din păcate, în patrimoniul internaţional al literaturii de specialitate se găsesc, deocamdată, prea puţine date experimentale privind dependenţa $\tau_0 = \tau_0 (p, T)$.

Pentru oţelul carbon de calitate de tip 35 (GOST, U.R.S.S.), în intervalele $t \in [400, 500]$°C şi $p \in [10, 50]$ $MPa \rightarrow p \in [100, 500]$ bar, profesorul Ipatiev şi colab. [180] au recomandat dependenţa (empirică) următoare:

$$\tau_0 = 1{,}26 \cdot 10^{-5}\, p^{-1{,}5} \exp (13\,330/T, \text{[h]} \qquad (5)$$

Pentru $t \in [250, 600]$ °C şi menţinere îndelungată în atmosferă de hidrogen, Arciakov şi colab. [194] recomandă, de asemenea, următoarele formule empirice:

— pentru oţelul carbon de calitate de tip 20 (GOST, U.R.S.S.):

$$\tau_0 = 1{,}49 \cdot 10^{-5}\, p^{-1{,}73} \exp (13\,500/T), \text{[h]} \qquad (6)$$

— pentru oţelul slab aliat de tip 30HMA (GOST, U.R.S.S.);

$$\tau_0 = 0{,}68 \cdot 10^{-5}\, p^{-3{,}08} \exp (11\,800/T), \text{[h]} \qquad (7)$$

pe baza cărora s-au construit nomogramele redate în figura 8.

Pentru o aceeaşi durată τ a acţiunii hidrogenului şi aceleaşi valori ale mărimilor p şi T (sau t), adîncimea Δs a decarburării, ca efect al coroziunii prin hidrogen, creşte odată cu creşterea grosimii de perete s_1 (fig. 9, a). De remarcat, însă, că, deşi frontul de decarburare înaintează de la o aceeaşi suprafaţă interioară, tehnologică (SIT), el nu rămîne paralel cu aceasta, ci evoluează paralel cu conturul suprafeţei exterioare (SE — fig. 9, b). Fenomenul, aparent paradoxal, îşi are originea în legile difuziei hidrogenului şi este explicat, în mod corespunzător, în lucrarea [141]. Aşadar, viteza de decarburare, prin coroziunea hidrogenului, va fi mai mică la recipientele cu perete subţire, faţă de cele cu perete gros [4].

2. Acţiunea hidrogenului asupra oţelului bistrat

Pentru prima oară, stabilitatea la acţiunea hidrogenului a oţelurilor bistrat a fost studiată, suficient de detaliat din punct de vedere teoretic şi aplicativ, de către Arciakov [4, 194], care a stabilit că protejarea oţelurilor, prin placarea sau căptuşirea cu metale care au o mai joasă permeabilitate la hidrogen, se identifică cu protejarea cvasicompletă a sistemului dat faţă de acţiunea distructivă a hidrogenului. Aceasta deoarece, în condiţiile unei acţiuni unilaterale (numai de o singură parte a peretelui metalic), concentraţia hidrogenului atomar care difuzează la suprafaţa de separaţie a straturilor distincte se micşorează şi, în consecinţă, se diminuează şi intensitatea interacţiunii sale cu componenta carburică din oţelul de bază. Ulterior, problema în discuţie a fost reluată şi examinată de către alţi cercetători [146].

* Nici un tip de tratament termic, ulterior depistării efectelor coroziunii prin hidrogen, nu s-a dovedit eficient pentru recăpătarea caracteristicilor mecanice şi plastice iniţiale ale oţelurilor afectate.

** Gazul extras din umflături, în condiţiile hidrogenării şi, deci, ale atacului hidrogenului la temperaturi ridicate, a constat din 94% vol. hidrogen molecular, 2% vol. metan gazos şi urme de CO şi CO_2 [194].

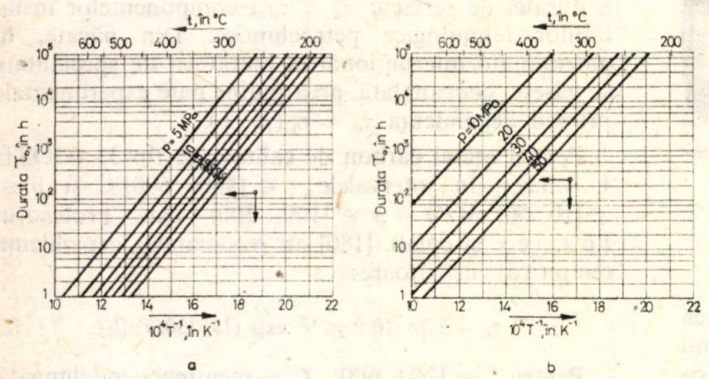


Fig. 8. Influenţa presiunii hidrogenului (p) şi temperaturii metalului (T sau t) asupra duratei de inducţie a coroziunii prin hidrogen [194]: a — cazul oţelului carbon de calitate de tip 20 (GOST); b — cazul oţelului slab aliat de tip 30HMA (GOST).

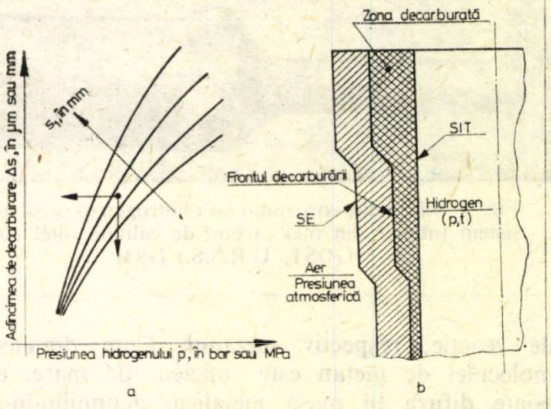


Fig. 9. Adîncimea de decarburare (a) şi frontul decarburării (b) în condiţiile coroziunii prin hidrogen.

În prezent, în practică, pe scară destul de largă se utilizează oţelurile bistrat (bimetalele) cu strat protector subţire executat din oţeluri crom (13%Cr) sau oţeluri crom-nichel-titan (18% Cr şi 10% Ni), care, faţă de oţelurile carbon sau cele slab aliate (din care se execută stratul de bază), au o permeabilitate la hidrogen de 5 — 10 ori mai mică (tab. 7). Evident, un asemenea strat protector nu împiedică, în totalitate, penetraţia hidrogenului atomar, ci numai atenuează sau, de multe ori, diminuează acţiunea sa distructivă.

Pentru determinarea presiunii efective a hidrogenului (molecular) acumulat la limita de separaţie dintre straturile de bază şi protector ale bimetalului, Arciakov [4] a propus următoarea formulă:

$$p_{2H} = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right)^2 p_{1H}, \qquad (8)$$

în care (fig. 10): p_{1H} este presiunea (parţială) a hidrogenului, exercitată direct asupra stratului protector, bar sau MPa; p_{2H} — presiunea efectivă a hidrogenului acumulat la limita de îmbinare a straturilor, bar sau MPa; $\alpha = P_{01}/P_{02}$ — simplexul constantelor de permeabilitate faţă de hidrogen (tab. 7), corespunzătoare straturilor protector (P_{01}) şi de bază (P_{02}) pentru $t = \text{const.}$; $\beta = s_1/s_2$ — simplexul grosimilor straturilor protector (s_1, în mm) şi de bază (s_2, în mm).

Din punctul de vedere al diminuării permeabilităţii la hidrogen, datele centralizate în tabelul 7 indică următoarea serie preferenţială: aluminiu, cupru, nichel, oţel Cr/Ni/Ti, oţel Cr şi oţel carbon. Aşadar, cel mai mare efect favorabil, care ţinteşte micşorarea sensibilă a presiunii p_{2H}, s-ar putea obţine prin protejarea (căptuşirea, placarea etc.) stratului de bază, din oţel carbon, cu foi, table sau plăci din aluminiu ori cupru. Bunăoară, pentru $p_{1H} = 100$ bar şi $t = 400°C$, utilizarea stratului protector din aluminiu sau cupru, cu $s_1 = 0{,}1\ s_2$, ar aduce presiunea p_{2H} la nivelul $5{,}2 \cdot 10^{-7}$ bar şi, respectiv, $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ bar, iar pentru un strat protector din oţelul W. 4002, cu aceeaşi grosime de perete s_1, ar rezulta $p_{2H} = 32{,}65$ bar.

Din analiza formulei (8) se vede imediat că: a) stratul protector micşorează brusc valoarea presiunii efective p_{2H}; b) prin sporirea grosimii s_1 a stratului protector se obţine o diminuare corespunzătoare a presiunii p_{2H}; c) mărirea grosimii s_2 a stratului de

Tabelul 7

CONSTANTELE DE PERMEABILITATE FAŢĂ DE HIDROGEN P_0, $cm^2/(cm^2 \cdot h \cdot mm^{-1})$, LA PRESIUNEA HIDROGENULUI DE 0,0981 MPa

Temperatura t, °C	Date experimentale conform cu [194]			Date conform cu [126]		
	Oţelul carbon de calitate de tip 20 (GOST)	Oţelul crom de tip 20H13 (GOST), respectiv W. 4002	Oţelul Cr/Ni/Ti de tip 12H18N10T (GOST), respectiv W. 4541	Nichelul	Cuprul	Aluminiul
300	0,05	0,006	—	0,00048	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$
400	0,18	0,024	0,003	0,00270	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
500	0,36	0,050	0,017	0,01100	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$
600	0,50	0,100	0,060	0,02600	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
700	0,90	0,270	0,190	0,06500	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	—

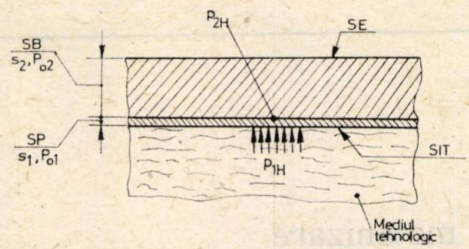


Fig. 10. Schema de calcul pentru acțiunea hidrogenului asupra oțelului bistrat.

Notații : SB — stratul de bază, cu grosimea s_2 și constanta de permeabilitate P_{02}; *SP*—stratul protector, cu grosimea $s_1 \ll s_2$ și constanta de permeabilitate P_{01}.

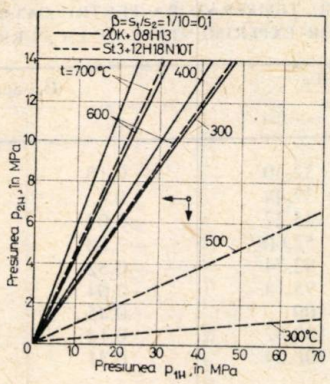


Fig. 11. Nomogramă pentru determinarea presiunii p_{2H} în cazul oțelurilor bistrat de tip (conform GOST, U.R.S.S.) 20 K + 08H13 și St 3 + 12H18N10T [194].

bază se soldează cu amplificarea concentrației de hidrogen la limita îmbinării straturilor.

Valorile de proiectare p_{2H}, pentru diferite temperaturi t ale metalului, se pot obține direct din nomograme de tipul celei redate în figura 11, în funcție de presiunea p_{1H}.

Bibliografie

1. ALLEN, R. E. ș.a. Proc. API, 1961, **41** (sec. 3), 74—85.
2. ALȚIBEEVA, A. I., LEVIN, S. Z., Inghibitorî korrozii metalov. Leningrad, Himia, 1968.
3. AMMAR, I. A., KHORAFI, F. M., Metalloberfläche, 1973, **27**, *1*, 14—18.
4. ARCIAKOV, I. I. ș.a. Jurnal prikl. himii, 1960, **33**, *11*, 2547—2557; Vlianie vodoroda na slujebnîe svoistva stali, Irkutsk, 1963, 6—21; Zașcita metallov, 1965, **1**, *5*, 587—590; Jurnal prikl. himii, 1965, **38**, *8*, 1754—1760; Vodorodoustoicivost stali. Moskva, Metallurghia, 1978; Vestnik Tehn. Ekon. Inform., 1962, *2*, 26—31; Issled. po jaroprocinîm splavam, Moskva, AN SSSR, 1963, **10**, 305—313; Novîe materialî v mașinostroenii, Moskva-Leningrad, Mașinostroenie, 1964, 19—43; Him. i neft. mașinostr., 1966, *6*, 27—32; Fiz.-him. meh. mater., 1967, **3**, 337—343; Jurnal prikl. himii, 1961, **34**, *4*, 821—825; Him. i neft. mașinostr., 1968, *4*, 28—31; Zașcita metallov, 1969, **5**, *1*, 70—73; Him. i neft. mașinostr., 1969, *4*, 20—21 și *10*, 18—19.
5. ARGANOV, I. I., ȘUMAHER, L. N., Zașcita metallov, 1976, **12**, *6*, 706—710.
6. ARMBRUSTER, M. H., JACS, 1943, **65**, 1043.
7. ASH, R., BARRER, R. M., Philos. Mag., 1959, 47, 1197.
8. ASVIAN, M. B., Zavodskaia labor., 1959, **25**, *8*, 1000—1003; Vlianie vodoroda na slujebnie svoistva stalei, Irkutsk, 1963, 68—71; Vlianie vodoroda na slujebnie svoistva stalei, Irkutsk, IDT-NTO, 1963, 78—84; Ekspluat., moderniz. i remont oborud., 1969, *2*, 12—14; Him. i neft. mașinostr., 1970, *12*, 23—25.
9. AZOU, P., Mach.-Outil Franç., 1965, *nov.* — *déc.*
10. BABIȚKI, I. F., ș.a. Rascet i konstruirovanie apparaturi neftepererabatîvaiușcih zavodov, Moskva, Nedra, 1965.
11. BALEZIN, S. A., NIKOLSKI, I. V., Jurnal prikl. himii, 1958, **31** *8*, 1181—1184.
12. BARDENHEUER, P., KELLER, E. H., mitt. K.,— Wilh. Inst. Eisenforsch., 1936, **18**, 227.
13. BARTH, C. F., STEIGERWALD, E. A., Metall. Trans., 1970, **1**, *12*, 3451—3455.
14. BARTZ, M. H., RAWLISS, C. E., Corrosion, 1948, *4*.
15. BASTIEN, P., Comptes Rendus, 1950, **231**, *2*, 147—148; Rev. Arts Manuf., 1957, mai; Phys. Metall. of Stress Corr. Fracture-Metal Soc. Conf., 1959, *4*, 311—324; VIIIe Coll. Métall. C.E.A. Cadarache, juin 1964; Rev. Arts Manufact., 1967, *mai*; Rev. Univ. Sci. Arts Appl Ind. (Rev. Belge), 1968, *10*, L'Hydrogène dans les métaux, Congr. Int,, Paris-29 mai/2 juin 1972. Paris, Science et Industrie, 1972, 11—15.
16. BATALIN, G. I., Izv. vîsș. uci. zav. Cernaia metallurghia, 1962, *5*, 131—133.
17. BATES, J. F., Mater. Prot., 1969, **8**, *1*, 33—38.
18. BAUKLOH, W. ș.a., Z. Metallk., 1936, **28**, 34; Arch. Eisenhüttenw., 1937, **11**, 273.
19. BEACHEM, C. D., Metall. Trans., 1972, **3**, *2*, 437—451.
20. BELOGLAZOV, S. M. ș.a., Navodorojivanie stali pri elektrohimiceskih protesah, Leningrad, ILU, 1975; Zașcita metallov, 1970, **6**, *5*, 585—587.
21. BERGMAN, D. I. Inghibitori korrozii, Moskva — Leningrad, Himia, 1966.
22. BERGSMA, F. ș.a. Heron, 1977, **22**, *1*, 46—76.
23. BISARO, R. E., GEIGER, G. H. Corrosion, 1967, **23**, *10*, 289—296.
24. BISCHAFF, K. Stahl und Eisen, 1937, **57**, *15*.
25. BLANCHARD, F., SOURDILLON, D. Hydrogen in metals, Proc. 2nd Int. Congr., Paris, 6—10 June, 1977. Paris, Pergamon Press, vol. 6, 1977, 4A8.
26. BOLDVIN, V. Korrozionnoe rastreskivanie i hrupkost, Moskva, Mașghiz, 1961.
27. BONNER, W. A., ș.a. Corrosion, 1955, **11**, *10*, 447—451; Proc. Amer. Petroleum Inst., 1953, **33**, *III*.
28. BORELIUS, G., LINDBLOM, S. Annalen der Phys., 1927, **82**, 201.
29. BOWKER, P., HARDIE, D. L'Hydrogène dans les métaux, Congr. Int., Paris — 29 mai / 2 juin 1972. Paris, Science et Industrie, 1972, 284—289.
30. BRETIN, L., TOITOT, M., C.E.A. Coll. de Valduc, L'Hydrogène dans les métaux, sept. 1967.
31. BRIANT, C. L., Met. Trans., 1979, **A 10**, *2*, 181—189.
32. BRISBANE, A. W. ș.a. Mater. Research and Standard., 1965, 5, *8*, 394—405.
33. BROOMFIELD, G. H. Nature, 1962, **196**, *4857*, 824—825.
34. BROWN, B. F., U.S. Naval Research Laboratory Report No. 6041, Clearinghouse Feder. Scient. and Techn. Inform. NAD-432321, Washington, D.C., 1963.
35. BRUCKART, W. L., Aerojet.-Gen. Corp. Report No. LO 414—02—5, Clearinghouse Feder. Scient. and Techn. Inform. NAD-432476, Azasa (Calif., U.S.A.), 1964.
36. BÜHLER, H. J., SCHENK, W. Archiw für das Eisenhüttenswesen, 1964 **35**, *5*, 459—463.
37. BURKE, J. ș.a. L'Hydrogène dans les métaux, Congr. Int., Paris — 29 mai/2 juin 1972. Paris, Science et Industrie, 1972, 149—158.
38. CERNÎH, N. P., ș.a. Zavodskaia labor., 1959, **25**, *5*, 591—595; Him. i neft. mașinostr., 1968, *2*, 22; Him. i. neft. mașinostr., 1969, *1*, 26—28 Zașcita metallov, 1970, **6**, *5*, 593—597.
39. CIUFFREDA, A. R., HOPKINSON, B. E. Hydroc. Process., 1968, **47**, *5*, 114—115.
40. CLASS, J. Stahl und Eisen, 1960, **80**, *17*, 1117—1135.
41. COE, F. R. Soudage et techn. connexes, 1976, **30**, *9/10*, 385—391.
42. COOPER, C. M. Hydroc. Process., 1965, **44**, *1*, 101—106.
43. CRACKNELL, A. Chem. Eng., (Gr. Brit.), 1976, *306*, 92—94.
44. DAMASKIN, B. B. ș.a. Adsorbția organiceskih soedinenii na elektrodah, Moskva, Nauka, 1968.
45. DELONG, W. Metal Progress, 1968, **94**, *5*, 74—78.
46. DEMING, H., HENDRICKS, B., JACS, 1923, **45**, 2857.
47. DERIABINA, V. I. ș.a. Him. i neft. mașinostr., 1966, *12*, 21—25.
48. DEȘMAN, S. Naucinîe osnovî vakuumnoi tehniki, Moskva, Mir, 1964.
49. DILLARD, J. L. Rev. métall, 1970, **67**, *10*, 767—775.
50. DÎDÎN, N. I. ș.a. Probl. procinosti, 1976, *12*, *(90)*, 75—78.
51. DOIG, P., JONES, G. T. Met. Trans., 1977, **A 8**, *12*, 1993—1998.
52. DOMNIKOV, L. Met Finish., 1968, **66**, *9*, 59—61.
53. FAIRHURST, W. Chem. Proc. Engng., 1970, **51**, *10*, 66—68.
54. FAIRMAN, L. Iron and Steel, 1965, **38**, *8*, 371—375.
55. FAST, I. Phillips Tech. Review, 1941, *6*, 365.
56. FIDELLE, J. P. ș.a., C.E.A. Coll. de Velduc, L'Hydrogène dans les métaux, sept. 1967.
57. FIKKERS, T. A., MULLER, T. Soudage et Techn. Connexes, 1977, **31**, *7—8*, 306—310.
58. FOGLEMAN, E. L., STERNE, R. H., Jr., Hydroc. Process., 1965, **44**, *12*, 123—128.
59. FRIDRICH, R. Vodiková koroze a krehkost kavu, Praha, SNTL, 1963.
60. GALAKTIONOVA, N. A. Vodorod v metallah, Moskva, Metallurgizdat, 1959.
61. GALLAND, J. Absorption de l'hydrogène par les aciers. Pénétration cathodique et consequences mécaniques. Thèse de doctorat ès — Sciences, Faculté des Sciences de Paris, 1968.
62. GANGLOFF, R. P., WEI, R. P. Met. Trans., 1977, **A 8**, *7*, 1043—1053.
63. GHELD, P. V. ș.a. Analiz gazov v metallah, Moskva, AN S.S.S.R, 1960, **10**, 27—36; Fiz.-him. meh. mater., 1965, **1**, *3*, 255—267; Vodorod v metallah i splavah, Moskva, Metallurghia, 1974.
64. GHERASIMOV, V. V. ș.a. Teploenerghetika, 1971, **18**, 2, 72—74.
65. GLIKMAN, L. A. ș.a. Metallovedenie. Moskva, Sudpromghiz, 1959, 3, 58—69; Zavodskaia labor., 1965, **31**, *5*, 612—613.

scurte comunicări

LIANA PANDELE

Proprietățile termice ale catalizatorului de metanizare

Studiul capacităților calorice și al tranzițiilor de fază ale catalizatorilor, cu ajutorul metodei calorimetriei de cădere, s-au efectuat pentru prima oară în țară în cadrul laboratorului nostru. Au fost studiați mai mulți catalizatori [1, 2] și suporturi pentru catalizatori [3].

Instalația experimentală

Pentru efectuarea determinărilor s-a utilizat un calorimetru de cădere de tip Southard cu incintă izotermă.
Principalele componente ale instalației sînt cuptorul cu un miez de oțel inoxiterm și blocul calorimetric din cupru electrolitic. Temperatura cuptorului se menține constantă cu ajutorul unui termoregulator proporțional.
Variațiile de temperatură a blocului calorimetric se măsoară cu un termistor tip CS, caracterizat de o înaltă sensibilitate și reproductibilitate, care permite punerea în evidență a unor variații de temperatură de ordinul a 0,001 K.
Tehnica de lucru a fost descrisă într-un articol anterior [4].

Rezultate și discuții

Catalizatorul de metanizare I.C.I. este constituit din oxid de nichel depus pe suport de γ-alumină. Măsurătorile s-au efectuat în domeniul de temperaturi 623—773 K. Rezultatele obținute pentru variația conținutului caloric cu temperatura sînt redate în tabelul 1 și sînt reprezentate grafic în figura 1.
Se constată apariția unei discontinuități în curba de variație a conținutului caloric cu temperatura în jurul valorii de 687 K.
Prin prelucrarea datelor experimentale cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate se obțin ecuațiile:

$$H_T - H_{298,15} = 0{,}27T - 136{,}5 \text{ cal/g} \quad (623—687 \text{ K})$$

$$H_T - H_{298,15} = 0{,}16T - 16{,}6 \text{ cal/g} \quad (689—773 \text{ K})$$

Prin derivarea ecuațiilor în raport cu temperatura absolută se obțin următoarele valori pentru capacitatea calorică la presiune constantă:

$C_p = 0{,}27$ cal/g.grd (623—687 K)

$C_p = 0{,}16$ cal/g.grd (689—773 K)

Ing. LIANA PANDELE, ICECHIM-București, Centrul de chimie-fizică.

Tabelul 1

VARIAȚIA CONȚINUTULUI CALORIC CU TEMPERATURA PENTRU CATALIZATORUL DE METANIZARE I.C.I. ABATEREA DATELOR EXPERIMENTALE DE LA CURBA CALCULATĂ

T, K	$H_T - H_{298,15}$ cal/g		Deviația	
	experimental	calculat	cal/g	%
623	32,40	32,30	0,10	0,3
644,3	37,44	37,44	0	0
677,1	45,25	45,27	—0,02	0
687	49,80	52,60	—2,80	—5,3
689	92,22	92,74	—0,52	—0,56
704,2	96,10	95,14	—0,04	0
735,2	99,55	100	—0,45	—0,5
759	100,96	100,82	0,14	0,13
773	106,25	106,04	0,21	0,20

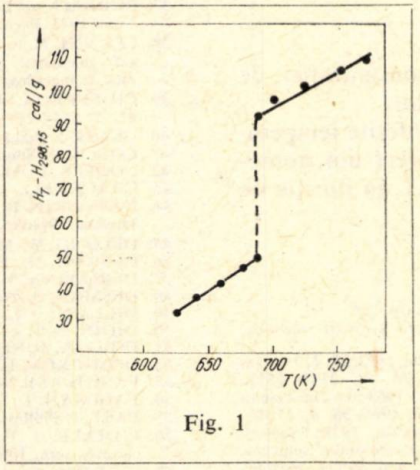


Fig. 1

Tranziția, corespunzătoare discontinuității curbei de variație a conținutului caloric cu temperatura, este o tranziție de ordinul 1, conform criteriilor lui Ehrenfest. Tranziția este însoțită de un apreciabil efect termic $H_{tr.} = 39{,}8$ cal/g. Valorile capacității calorice ale catalizatorului la diferite temperaturi au fost calculate, cu ajutorul regulii de aditivitate, în funcție de capacitățile calorice ale componenților. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 2, comparativ cu cele experimentale.

Tabelul 2

VALORILE CAPACITĂȚII CALORICE ALE CATALIZATORULUI DE METANIZARE I.C.I. CALCULATE ADITIV, COMPARATIV CU DATELE EXPERIMENTALE

T, K	C_p, cal/g.gram	
	calculat	experimental
628	0,195	0,270
680	0,201	0,270

Datele obținute, referitoare la proprietățile termice ale catalizatorilor, sînt necesare la calculul și optimizarea balanței termice a proceselor în care sînt utilizați aceștia.
De asemenea, studiul proprietăților termice ale catalizatorilor prezintă o deosebită importanță, întrucît tratamentul termic are o puternică influență asupra proprietăților structurale și texturale.

Bibliografie

1. MARCHIDAN, D. I. și PANDELE, LIANA Rev. Roumaine Chim. **21**, nr. 5, 1976, p. 661.
2. POPA, O., ROTARU, P., BLEJOIU, S., PANDELE, L., BUNESCU, O., BRAȘOVEANU, I. și MARCHIDAN, D.I. Rev. Roumaine Chim. **24**, nr. 1, 1979. p. 153.
3. MARCHIDAN, D. I., PANDELE, L. și NICOLESCU, A. Rev. Roumaine Chim. **17**, nr. 9, 1972, p. 1493.
4. MARCHIDAN, D. I. și CIOPEC, M. Studii și cercetări chim. Acad. R. S. România, **17**, nr. 9, 1969, p. 737.

* * *

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE,
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
ORGANIZEAZĂ LA BUCUREȘTI
ÎNTRE 7 ȘI 10 SEPTEMBRIE 1981

AL II-LEA CONGRES NAȚIONAL DE CHIMIE

Congresul își propune să ofere prilejul unui amplu schimb de experiență în domeniul preocupărilor și realizărilor dobîndite în cercetarea științifică și ingineria tehnologică, să contribuie la grăbirea introducerii în producție a rezultatelor obținute.

La congres urmează să participe cercetători, cadre didactice din învățămîntul superior, specialiști din institutele și centrele de cercetare și proiectare, precum și din cadrul întreprinderilor și combinatelor din structura Ministerului Industriei Chimice și altor unități de profil.

Limba oficială a congresului este limba română. Lucrările pot fi prezentate, de asemenea, în limbile engleză sau rusă. În timpul desfășurării lucrărilor congresului va fi asigurată traducerea simultană.

Programul științific al congresului se va desfășura în cadrul următoarelor secții:

- **POLIMERI**
- **CHIMIE ORGANICĂ**
- **CARBOCHIMIE**
- **PETROCHIMIE**
- **CHIMIE ANORGANICĂ ȘI METALE NEFEROASE**
- **CATALIZĂ ȘI CATALIZATORI**
- **INGINERIE CHIMICĂ**
- **CHIMIE FIZICĂ ȘI ANALITICĂ**
- **ENERGETICĂ CHIMICĂ ȘI BIOCHIMICĂ**
- **PROTECȚIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR**
- **RECUPERAREA ȘI REFOLOSIREA MATERIALELOR ȘI PRODUSELOR CHIMICE**

În cadrul secțiilor vor fi prezentate comunicări cu specific de cercetare-dezvoltare, tratînd atît probleme legate de cercetările fundamentale și aplicative cît și probleme privind organizarea cercetării științifice, tehnica de informare documentară, precum și proprietatea industrială și creativitatea științifică.

Se vor prezenta numai comunicări cuprinzînd contribuții originale, nepublicate pînă la data congresului și care se încadrează în tematica secțiilor congresului.

Rezumatele comunicărilor vor fi incluse într-un volum tipărit ce va fi înmînat tuturor participanților înscriși la congres. Includerea rezumatelor în volumul congresului nu exclude posibilitatea publicării ulterioare a lucrărilor în orice revistă de specialitate

Invitîndu-vă pe această cale să participați la lucrările celui de al II-lea Congres Național de Chimie, vă facem cunoscut că detaliile și informațiile suplimentare privind condițiile de participare pot fi obținute la Comitetul de organizare, căruia îi puteți scrie pe adresa:

ICECHIM – CONGRES

77101 — București, Calea Plevnei 139
Căsuța poștală 12—202
Telex: 10 944 ichim
Telefon: 49 65 80

— Conferința Națională de Cibernetică, 1—3 octombrie 1981, București —

Comisia de cibernetică a Academiei Republicii Socialiste România, împreună cu Catedra de cibernetică economică de la Academia de Studii Economice organizează la București, în perioada 1 — 3 octombrie 1981, „Conferința Națională de Cibernetică", sub genericul: Cibernetica în slujba dezvoltării economico-sociale a țării.

Lucrările conferinței se vor desfășura pe următoarele secții:

- Teoria sistemelor cibernetice.
- Conducerea și informatica.
- Cibernetica sistemelor vii.
- Cibernetica sistemelor tehnice.
- Cibernetica sistemelor economico-sociale.

De asemenea, în timpul conferinței se vor organiza trei mese rotunde pe următoarea tematică:

- Cibernetica proceselor industriale
- Aspecte cibernetice ale conducerii: sistem—conducere—control — reglare.
- Cibernetica gestiunii economice

Specialiștii care doresc să participe la această manifestare științifică sînt rugați să solicite informațiile necesare la adresa:

„Academia Republicii Socialiste România — Calea Victoriei, nr. 125, București; cod. 70101 — comisia de cibernetică" sau la telefon 49.56.43, Centrul de calcul al industriei chimice

noutăți pe meridiane

• tehnico-științifice

Noi rășini poliamidice

Dainippon Ink and Chemical Incorporated (DIC) a anunțat că a pus la punct tehnologia de fabricare a rășinilor poliimidice; aceste rășini au o rezistență mare la căldură (aproximativ 800°C), au caracteristici bune și pot fi obținute la un preț scăzut din acid tetrabazic cu piperilenă și anhidridă ftalică. Acest produs poate fi utilizat în electronică.

Japan Chemical Week, nr. 1052, 1980, p. 3.

B.L.

Olefine din materiale plastice reziduale

În Japonia, Agency of Industrial Science and Technology of the Ministry of International Trade and Industry (MITI) va pune la punct anul acesta o instalație pentru fabricarea olefinelor din materiale plastice reziduale. Acest proiect, denumit Stardust '80, a stabilit o serie de procese pentru utilizarea efectivă a deșeurilor, cum sînt: separarea, piroliza, purificarea amestecului. În legătură cu aceasta s-a găsit că separarea materialelor plastice este mult mai efectivă cu o instalație de separare a deșeurilor a lui Ebara Mfg. Co. De asemenea, s-a stabilit tehnologia de descompunere termică (o singură coloană cu strat fluidizat) pentru tratarea nămolului.

Japan. Chemical Week, nr. 1053, 1980, p. 3.

B.L.

Procedeul Sohio pentru producerea ureei perlate

Ureea utilizată ca îngrășămînt sau în multe alte scopuri este necesară în formă solidă, ca granule sau ca perle. Procesele de granulare și perlare sînt binecunoscute. Operația de perlare cuprinde pulverizarea ureei topite în partea de jos a turnului, cînd formează picături mici sferice, care în cădere se răcesc și se solidifică. Particulele solide (perlele) sînt îndepărtate din partea de jos a turnului. Pentru a ajuta răcirea în turn, se introduce un curent ascendent de aer. Întrucît cantități mici de praf de uree pot fi antrenate de acest flux de aer și îndepărtate prin partea de sus a turnului, este necesar să se instaleze un echipament adecvat, pentru a se preveni poluarea mediului.

În vederea eliminării acestor probleme Standard Oil Co. of Ohio (Sohio) a proiectat un proces de perlare prin care praful se îndepărtează pe la baza turnului. Se utilizează un curent paralel de aer în turnul de perlare, dar se evită unele probleme datorită solidificării incomplete a picăturilor de uree prin încorporarea unui strat fluidizat la baza turnului. Picăturile formate sînt colectate într-un strat fluidizat de perle de uree, care este menținut într-o mișcare turbulentă cu ajutorul unui flux de aer ascendent. Acesta previne degradarea perlelor și, de asemenea, le răcește asigurînd astfel solidificarea lor completă în momentul îndepărtării. Aerul de răcire, care conține praf antrenat, este îndepărtat de la baza turnului prin site.

Nitrogen, nr. 127, 1980, p. 45.

B.L.

Proces de fabricare a amoniacului cu consum redus de energie

La cea de-a 89-a întrunire anuală a Institutului american de inginerie chimică care s-a ținut în Portland, Oregon, reprezentanții societății Kellogg au prezentat îmbunătățirile aduse tehnologiei amoniacului, în vederea economisirii de energie. Ultimele îmbunătățiri s-au realizat, în special, în secția de reformare prin modificarea condițiilor de presiune și temperatură, de asemenea, s-au obținut economii de energie prin folosirea mult mai eficientă a căldurii din partea de jos a instalației de reformare secundară, prin utilizarea procesului Allied's Selexol, în vederea obținerii unei eficiențe sporite în faza de îndepărtare a bioxidului de carbon și prin desfășurarea metanizării și uscării sitei moleculare în așa fel, încît să se reducă necesarul de energie atît în sistemul de refrigerare, cît și în ciclul de reculare a sintezei.

Fertilizer International, nr. 136, oct. 1980, p. 9.

B.L.

Progrese în domeniul medicamentelor

În urma progreselor realizate în ultimii ani în biologie, biochimie și farmacologie, în domeniul medicamentelor, se desfășoară ample cercetări pentru realizarea unor produse noi, mai active și lipsite de toxicitate sau de efecte secundare. Una dintre maladiile frecvente pentru care arsenalul terapeutic este încă foarte restrîns este gripa și, în principal, tulburările respiratorii care în mod obișnuit sînt provocate de nu mai puțin de 130 virusuri diferite. În această situație, un vaccin nu este activ la mai mult de 10—15 virusuri, și, prin urmare, nu acoperă decît din întîmplare o epidemie. Interferonul, care are o acțiune foarte largă antivirală, este încă prea scump.

De aceea, cercetările axate pe produse de sinteză cu activitate terapeutică superioară se desfășoară în paralel cu cele ale biosintezei, compania nordamericană Eli Lilly reușind să realizeze astfel un nou produs de sinteză cu activitate antivirală, care are următoarea compoziție: 2-amino-1(izopropil)-6-benzimidazolfenilcetonoximă.

Din experimentările efectuate pe culturi de țesuturi umane a rezultat că noul produs este activ din punct de vedere terapeutic la peste 60 de virusuri generatoare de guturai, respectiv de gripă. Din testele de laborator a rezultat că acest produs oprește, de asemenea, și creșterea virusului poliomielitei, devenind astfel un produs antivirotic cu cel mai larg spectru de acțiune în comparație cu medicamentele antivirotice cunoscute. În prezent el este supus experimentării de către autoritățile de stat (FDA), care în afara eficacității terapeutice verifică și efectele secundare, toxicitatea, tendințele de acumulare în organism și efectul acesteia etc.

Cercetările efectuate în ultimii ani în domeniul peptidelor au dus la apariția unor hormoni pe bază de peptide, în locul hormonilor steroizi. Acești hormoni, denumiți LHRM, au fost recent sintetizați și sînt supuși unor teste în vederea utilizării lor atît ca agenți de creștere a fertilității, cît și de agenți anticoncepționali.

LHRM natural este alcătuit din zece aminoacizi, avînd toți configurația L. În testele efectuate pe mamifere atît cu LHRH natural, cît și cu cel sintetic s-a constatat că administrarea acestora împiedică procesul de ovulație.

Pornind de la structura peptidelor naturale, s-au realizat prin sinteză numeroși derivați, ca, de exemplu: dimeri peptidici legați cu ajutorul unei molecule de acid succinic sau peptide cu aminoacizi modificați, care sînt în curs de experimentare. Cercetătorii apreciază că acești compuși vor putea fi utilizați la stimularea fertilității bovinelor și cabalinelor, precum și a animalelor exotice menținute în captivitate. De asemenea, unii dintre acești compuși se apreciază că vor putea fi utilizați la restrîngerea nașterilor.

Compania elvețiană de medicamente Ciba-Geigy a experimentat utilizarea sulfinpirazonei, denumită comercial Anturan, pentru prevenirea atacurilor cardiace. Acest medicament, folosit pînă acum la tratamentul gutei, a fost aplicat, timp de trei ani la 1500 de pacienți care au avut un prim infarct și s-a constatat că în toată perioada de administrare medicamentul administrat a împiedicat apariția celui de-al doilea infarct. De altfel, și aspirina este folosită în prevenirea unui al doilea infarct.

Compania engleză Glaxo a lansat un nou medicament pentru tratamentul hipertensiunii, sub denumirea de Tradate, care are o acțiune alfa și beta blocată, ceea ce înseamnă o reducere a tensiunii arteriale fără o modificare a debitului cardiac.

O altă realizare a acestei companii este lansarea pe piață a unui nou antibiotic Zinacif, care este o cefalosporină de a doua generație. În prezent s-a realizat și o cefalosporină de a treia generație, sub denumirea GR20263.

În domeniul antibioticelor de sinteză s-au realizat numeroase substanțe noi conținînd ca grupare activă o betalactamă care se găsește atît la penicilina naturală, cît și la cea sintetică.

În afara penicilinelor sintetice conținînd betalactamă, cercetătorii companiei nordamericane Merck au realizat o nouă clasă de antibiotice pe care au denumit-o carbapeneme și care nu conține atomi de sulf în nucleul învecinat lac-

tamei. Din punct de vedere terapeutic, s-a constatat că noua clasă de antibiotice este mai activă decît penicilinele sintetice, dar are o stabilitate mai mică. Ambele clase au un spectru foarte larg de acţiune şi sînt active faţă de organismele care produc betalactamază, enzima care distruge activitatea antibioticului. O deosebire de comportament între penicilinele sintetice şi cele naturale constă în faptul că primele sînt mult mai rapid eliminate din organism în comparaţie cu cele naturale, datorită faptului că au mai puţini substituenţi, şi respectiv, moleculele mai mici. De aceea, cercetările recente s-au axat pe obţinerea unor derivaţi care să prezinte o durată de retenţie în organism mai mare.

Datorită faptului că activitatea de cercetare în domeniul antibioticelor de sinteză se desfăşoară pe plan mondial în numeroase institute, este de aşteptat ca în viitorul apropiat să apară noi produse cu o activitate terapeutică superioară.

Un grup de cercetători de la laboratoarele Departamentului agriculturii din S.U.A. au descoperit şi au izolat din polen primul steroid care are rolul de a accelera creşterea plantelor; prin administrarea a 10 mg pe o plantă, creşterea a fost de 200% în raport cu planta-martor. Pentru izolarea şi determinarea structurii lui s-au prelucrat aproape 250 kg polen, din care s-au extras şi s-au purificat 15 mg hormon steroid, care a fost supus analizei cu raze Roentgen, stabilindu-i-se structura. Existenţa unei lactone în nucleul B pare să fie esenţială în activitatea de stimulare a creşterii, întrucît derivaţii cu structură similară preparaţi prin sinteză par să aibă proprietăţi similare. Cercetătorii care au descoperit acest hormon de creştere studiază în prezent modul în care el este sintetizat în polen, paralel cu căutarea altor compuşi noi care au efectul de reglare a creşterii plantelor.

În domeniul laxativelor, gastroenterologii consideră că problema medicaţiei nu trebuie considerată rezolvată, în sensul că, dacă pentru constipaţii accidentale arsenalul terapeutic existent este suficient, în cazul constipaţiei cronice care duce la consumul laxativelor pe perioade îndelungate de timp, sînt necesare medicamente care să fie bine tolerate şi să nu aducă modificări în metabolismul vitaminelor sau al alimentelor în general, respectiv la avitaminoze sau la alte fenomene de malnutriţie.

Compania nord-americană Merrell a lansat pe piaţă un nou laxativ foarte indicat în constipaţiile cronice. Noul produs, comercializat sub denumirea de Chronulac este o dizaharidă sintetică — Lactuloza. Ea se obţine din zaharoză, prin încălzirea ei în mediu alcalin, cu formarea de lactoză, care poate fi absorbită în intestinul subţire după ce este hidrolizată de către lactază. Dar întrucît această enzimă nu există în intestinul uman, produsul trece în intestinul gros, unde bacteriile îl transformă în acid lactic. Acesta din urmă permite mărirea conţinutului de apă al masei fecale, care stimulează activitatea musculară intestinală.

De altfel, lactoza este în prezent folosită în cantităţi mari la tratamentul cirozei hepatice, în timpul tratamentului subliniindu-se efectele laxative ale acestui produs.

Compania nord-americană Merck a obţinut aprobarea administraţiei (FDA) pentru lansarea pe piaţă a α-metil-L-tiroxină, în tratamentul feocromocitomei, o tumoare glandulară ce provoacă o secreţie excesivă de cateholamine. Noul medicament inhibă formarea tirosinhidroxilazei, o enzimă care catalizează conversia tirosinei la dihidroxifenilamina — fază intermediară în sinteza cateholaminelor. Pentru combaterea virusurilor şi, respectiv, prevenirea maladiilor virotice există în prezent un puternic arsenal terapeutic, ca urmare a descoperirii interferonului şi a posibilităţii de realizare a lui în cantităţi mari şi la preţuri accesibile.

Interferonul este de fapt un medicament natural cu acţiune promptă şi foarte largă; el acţionează asupra virusurilor în cîteva ore, cu mult înainte ca anticorpii să se dezvolte. Interferonul s-a dovedit activ într-o serie largă de maladii virotice şi în anumite forme de cancer.

Mecanismul exact în care interferonul intervine în procesul de diviziune celulară şi în sistemul imunologic nu este pe deplin cunoscut. Se ştiu, însă, următoarele:

— cînd o celulă este infectată de un virus, se produce interferon. Interferonul produs nu intervine asupra celulei infectate, dar protejează celulele învecinate neinfectate;

— contactul dintre interferon şi celulele sănătoase generează în acestea formarea a două substanţe specializate în lupta împotriva virusurilor. Una dintre substanţe este o enzimă care, preluînd fosfaţii din însăşi celula proprie, formează o peliculă ce împiedică formarea de proteine de către virus şi compuşii existenţi în celulă. Cea de-a doua substanţă este de asemenea o enzimă, care printr-un mecanism relativ complicat distruge genele virale. Aceste substanţe nu există în celulă atunci cînd ea este sănătoasă şi neatacată de virusuri şi nici în cazul cînd este contactată de interferon. Ele se formează însă cînd celula este activată de interferon şi atacată de virus.

Realitatea este că pînă în prezent omenirea a dispus de foarte puţine medicamente pentru combaterea sau prevenirea maladiilor virotice. Descoperirea mecanismului de apărare a organismului însuşi faţă de virus, precum şi dezvoltarea tehnicilor de lucru ale ingineriei genetice au permis, în ultimul timp, obţinerea unor prime succese în combaterea maladiilor virotice. Astfel, pe această linie trebuie subliniată realizarea unui vaccin împotriva hepatitei, a unui medicament fabricat de compania britanică Wellcome pentru combaterea herpesului, sub denumirea de Acyclovir, şi a unui medicament antiviral pus la punct de compania nord-americană Du Pont (clorhidrat de amantadină).

Acesta a fost în linii mari arsenalul terapeutic antivirotic la apariţia interferonului. În organism, prezenţa interferonului constituie mecanismul natural de apărare a omului împotriva virusurilor. Interferonul se produce în două tipuri de celule umane, şi anume în leucocite şi în fibroblaste (celulele pielii, a muşchilor şi a altor ţesuturi conjunctive). O particularitate deosebită a interferonului este că acest produs are specificitatea speciei, adică interferonul necesar oamenilor nu poate fi obţinut decît din ţesuturi umane.

Interferonul obţinut de leucocite este indicat a fi administrat sub formă injectabilă, întrucît odată introdus, el circulă împreună cu sîngele în tot organismul. Interferonul obţinut din fibroblaste este mai indicat în tratamente locale.

În mod obişnuit, leucocitele nu trăiesc mult timp în afara organismului şi, ca urmare, nu cresc în culturi. Cu toate acestea, cercetătorii Laboratorului central al sănătăţii publice din Helsinki au reuşit să pună la punct un procedeu care permite obţinerea continuă de interferon din fracţiuni de sînge conţinînd leucocite. În prezent, pe astfel de tehnici s-a trecut la producţia industrială a interferonului injectabil în mai multe ţări, dintre care S.U.A. şi Anglia pot fi citate pe primele locuri.

Interferonul din fibroblaste, care se prepară mult mai uşor, întrucît fibroblastele se produc în culturi de laborator, a început să fie şi el industrializat.

Cantităţile de interferon ce se pot obţine prin tehnicile amintite sînt extrem de mici, iar costurile sînt foarte mari. Pe aceste căi se pot obţine cantităţile necesare unor experimentări, şi nicidecum unui tratament de masă. Astfel, costul interferonului necesar tratării unei singure persoane bolnave de cancer este estimat la 10—20 mii dolari, iar o nouă instalaţie, recent construită în S.U.A. pentru fabricarea interferonului, cu o capacitate de producţie anuală de 80 mrd. unităţi, acoperă necesarul a circa 300 de bolnavi de cancer.

În această situaţie, în numeroase ţări se caută soluţii noi pentru obţinerea interferonului. O metodă constă în folosirea unor aşa-numite celule transformate, adică celule normale care pot să crească ca celulele canceroase. Aceste celule proliferează fără un suport de suprafaţă. Compania Wellcome din Anglia a pus la punct o metodă de obţinere a interferonului din astfel de celule transformate, procedeu ce prezintă marele avantaj de a putea fi industrializat în fermentatoare, dar şi dezavantajul unui mare risc de contaminare virală a culturii, risc ce implică un complex proces de purificare ulterioară.

O altă direcţie de cercetare pentru realizarea interferonului constă în găsirea unor substanţe care, administrate omului, îi stimulează capacitatea proprie de producere a interferonului.

În prezent se cunosc mai multe substanţe care au proprietatea de a stimula producţia de interferon a organismului, printre care figurează acidul ribonucleic sintetic şi diferiţi derivaţi ai aces-

tuia, dar şi în această direcţie de cercetare s-au întîmpinat dificultăţi. O primă dificultate constă în toxicitatea şi intensitatea efectelor secundare pe care aceşti stimulatori le provoacă după administrare. A doua dificultate dedusă din testele efectuate pe animale constă în faptul că organismul dezvoltă o rezistenţă la aceşti stimulatori, aşa încît compania nord-americană Upjohn se gîndeşte la utilizarea stimulatorului în asociere cu prostaglandine, care să elimine neajunsurile provocate în organism de administrarea singură a stimulatorului.

În aceste condiţii, obţinerea interferonului uman cu ajutorul bacteriilor care conţin gene modificate constituie o adevărată revoluţie în biologie. Acest nou procedeu a fost pus la punct de un grup de cercetători de la Universitatea din Zürich. Din culturile de celule, s-a extras gena care deţine mesajul RNA pentru obţinerea interferonului. Problema cea mai dificilă în realizarea acestui nou procedeu a constat în găsirea celei mai receptive specii de bacterii pentru a primi genele ce promovează fabricarea interferonului. Dintre cele cîteva mii de bacterii cercetate, *Escherichia Coli* s-a dovedit a fi cea mai adecvată pentru producerea interferonului în viitorul apropiat pe scară industrială.

Interesul manifestat de lumea medicală în combaterea bolilor virotice şi a anumitor forme de cancer cu ajutorul interferonului este atît de mare, încît se apreciază că în scurt timp industria de medicamente va realiza acest produs pe scară industrială în majoritatea ţărilor ce dispun de experienţă în bioinginerie. De altfel, tehnica injectării pe gene în celule ce prezintă deficienţe de metabolism a început să fie utilizată şi în alte domenii. Astfel, în S.U.A. s-au injectat sub microscop gene în celule folosind drept ace fibre de sticlă cu un diametru de un micron. Celulele astfel injectate au putut fi reproduse cu noile funcţiuni în culturi. Pe această cale se preconizează obţinerea unor vaccinuri, tratarea unor anemii provocate de deficienţele celulare ale bolnavului în capacitatea de fabricare a hemoglobinei, precum şi tratarea unor maladii provocate de producerea în cantitate insuficientă a unor enzime în organismul uman.

Aceste noi domenii de cercetare vor orienta în viitor industria de medicamente spre noile tehnici genetice, cu ajutorul cărora se vor putea obţine substanţe medicamentoase noi, cu proprietăţi terapeutice net superioare celor ale medicamentelor de sinteză.

C.E.N. nr. 4, 1980. Econom., ian. 80, Chem. Week, ian. 1980, Chem. Age, febr. 1980, Chem., Ind. 8 april. 1980

M.L.

★

Progrese în industria petrochimică

În tehnologia de fabricare a morfolinei (tetrahidro-1-4-oxazina), compania nord-americană Air Products a pus la punct un nou procedeu de joasă presiune. Morfolina este folosită ca produs intermediar în fabricarea produselor auxiliare din industria de prelucrare a cauciucului, coloranţilor, precum şi ca inhibitor de coroziune.

Noul procedeu deţine un catalizator propriu, care permite fabricarea morfolinei în instalaţiile convenţionale folosite la fabricarea alchilaminelor din alcooli şi amoniac la presiuni joase. Materiile prime necesare fabricării morfolinei sînt dietilenglicolul şi amoniacul, precum şi mici cantităţi de hidrogen. Catalizatorul folosit în pat fluidizat conţine argint, nichel şi cupru şi permite realizarea sintezei la temperaturi între 150 şi 250°C şi la presiuni între 7 şi 35 at. Hidrogenul menţine catalizatorul în formă redusă.

Spre deosebire de celelalte procedee de obţinere a morfolinei, care folosesc presiuni de 30—40 at şi temperaturi de 150—400°C, procedeul pus la punct de Air Products prezintă avantajul net al unor condiţii de lucru mai blînde, ce implică şi instalaţii mai ieftine.

Compania nord-americană Exxon Chemical a pus la punct un nou procedeu pentru polimerizarea izobutilenei şi a izoprenului în vederea obţinerii butilcauciucului, cu un consum energetic redus cu o treime faţă de cel necesar în procedeele convenţionale. De asemenea, noul procedeu mai prezintă şi avantajul că, folosit în instalaţii existente, permite creşterea capacităţii de producţie a acestora cu 15%, iar în cadrul unor instalaţii noi permite realizarea lor în proces continuu. Noul procedeu foloseşte un catalizator la presiune joasă şi va fi experimentat într-o instalaţie-pilot în acest an.

Compania engleză Halcon Chemical a pus la punct, în fază de laborator şi în pilot, un nou procedeu pentru fabricarea acetatului de vinil monomer, mult mai economic decît procedeele convenţionale, şi care mai prezintă şi avantajul că, folosind ca materie primă de bază gazul de sinteză, poate fi obţinut atît din fracţiuni petroliere, cît şi din cărbuni sau din alte materii prime disponibile, mai ales în situaţia în care etilena devine prea scumpă pentru a fi accesibilă.

Noul procedeu constă din tratarea acetatului de metil cu oxid de carbon şi hidrogen, cu formare de acid acetic şi diacetat de etiliden. Acesta din urmă este supus unei cracări termice, din care rezultă acetat de vinil şi acid acetic. Acidul acetic rezultat se supune esterificării cu alcool metilic, cu formare de acetat de metil, care se reciclează.

În aceste condiţii, fabricarea acetatului de vinil implică existenţa unei instalaţii de gaz de sinteză şi uneia pentru fabricarea metanolului. Originalitatea procedeului constă în folosirea unui catalizator alcătuit din mai mulţi componenţi, care permite trecerea acetatului de metil în diacetat de etiliden, la presiuni şi temperaturi moderate. Acest procedeu mai prezintă în plus şi un grad sporit de siguranţă în exploatare în raport cu cel convenţional de oxidare.

CEN. 8/80, Ch. Age. 12, 1980

M.L.

Un nou procedeu de gazificare a cărbunilor

Cercetători de la Universitatea din Columbia au pus la punct un nou procedeu de gazificare a cărbunilor şi a biomasei, care a fost experimentat într-o instalaţie-pilot cu rezultate atît de satisfăcătoare, încît poate fi industrializat. Noul procedeu, denumit procedeul simplex, constă din obţinerea unui gaz cu o putere calorifică medie dintr-un amestec de cărbune, deşeuri menajere solide şi nămoluri uscate, provenite din epurarea biologică a apelor reziduale.

O dificultate întîmpinată pe parcursul cercetării şi care a fost învinsă a constat în folosirea unor cărbuni bituminoşi pentru gazificare. Experimentările au fost efectuate într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 2 t/zi, în proces semicontinuu, şi apoi într-o instalaţie continuă, cu o capacitate de prelucrare de 25 t/zi.

Pe baza rezultatelor ce se vor obţine, primăria oraşului New York intenţionează să valorifice deşeurile menajere din nămolurile rezultate din epurarea biologică a apelor reziduale, pînă cel mai tîrziu în anul 1985.

Prima fază a noului procedeu de gazificare constă din fabricarea unor brichete alcătuite din cărbune măcinat, deşeuri menajere tocate şi nămol. Folosirea brichetelor permite utilizarea unor cuptoare de gazeificare foarte mari, două astfel de cuptoare Simplex putînd asigura debitul de gaze pe care îl produc 26 de cuptoare Lurgi.

Realizarea acestor brichete are şi avantajul că principalul combustibil, şi anume cărbunele, nu trebuie supus în prealabil nici unui tratament, întrucît în timpul încălzirii brichetelor deşeurile celulozice din deşeurile menajere absorb gudroanele ce se formează, menţinînd integritatea brichetelor fără ca acestea să se aglomereze în cuptor. În timpul pirolizei, care are loc în cuptoare verticale, brichetele sînt introduse pe la partea superioară, preîncălzite şi, ajungînd în partea centrală, sînt supuse cocsificării. Gazele se degajă pe la partea superioară, iar cocsul care coboară continuu este ars într-un curent de oxigen şi vapori de apă. Oxidul de carbon şi hidrogenul formate în această zonă se ridică şi se amestecă cu gazele volatile formate la gazificare.

Procedeul urmează să fie folosit de primăria oraşului New York pentru a prelucra 7000 t/zi cărbune, 5500 t/zi deşeuri menajere solide şi 500 t/zi nămoluri uscate în anul 1985 pentru a produce zilnic 45 mrd. kcal sub formă de gaze ce vor fi destinate obţinerii de energie electrică.

CEN 8, 1980.

★

Anticongelanţi pentru cărbuni

Renunţarea la consumul de hidrocarburi în industria energetică şi trecerea masivă la folosirea cărbunilor în centralele termoelectrice au generat o serie de dificultăţi în exploatarea acestora în zone cu o climă mai aspră, mai ales în timpul iernii, cînd în timpul transportului pot îngheţa, transformîndu-se într-o masă solidă greu de manipulat.

În S.U.A., unde această problemă a apărut pentru zăcămintele de cărbuni de pe coasta de est, o serie de concerne chimice, ca: Union Carbide, Calgon, Hercules, Dow, Apollo, Nalco etc., au studiat şi apoi au industrializat o serie de produse noi, ce împiedică aglomerarea cărbunilor prin îngheţare în timpul transportului. Aceşti anticongelanţi se aplică în general la nivel de 0,4—1 kg/t, pe perioada de iarnă, de circa trei luni, necesarul total al S.U.A. pentru cărbuni de pe coasta de est fiind estimat la 120 000 t.

Conform brevetului S.U.A. 4.117.214 al companiei Dow, noul produs este descris ca un compus polihidroxilat ales din grupa de alchilenglicoli cu un adaos de 0,001—2 părţi acetat de sodiu la o parte glicol, sau cu un adaos, în aceeaşi cantitate, de poliacrilamidă hidrolizată.

Alte produse, cum ar fi, de exemplu, produsul comercializat de compania Nalco se bazează fie pe hidrocarburi sulfonate sau pe alcooli superiori.

Toate aceste produse livrate în urmă cu doi-trei ani sînt considerate acum anticongelanţi din prima generaţie. În prezent au apărut anticongelanţi din a doua generaţie, care conţin răşini modificate dizolvate în glicol, care impermeabilizează cărbunele şi la acţiunea ploii.

Alte produse noi, pe bază de produse petroliere, sînt insolubile în apă şi impermeabilizează, de asemenea, cărbunele, împiedicînd aglomerarea lui în timpul îngheţului.

Industria hîrtiei şi celulozei preconizează, de asemenea, folosirea unor astfel de produse pentru protejarea lemnului în timpul transportului şi al depozitării, primele experienţe efectuate soldîndu-se cu rezultate foarte bune.

Anticongelanţi de acelaşi tip au fost aplicaţi şi în cazul cocsului, minereurilor, calcarului, precum şi al altor produse granulate. Costul folosirii unor anticongelanţi asupra produselor granulate este între 0,50 şi 1 dolar/t.

Chem. Week. 4/80.

M.L.

Progrese în procesele de desalinare a apelor

Dezvoltarea industriei, pe de o parte, şi necesitatea de combatare a poluării mediului înconjurător pe de alta, au dus în ultimii ani la creşterea numărului instalaţiilor destinate desalinării apelor din rîuri şi lacuri. Pentru o serie de ţări în curs de dezvoltare, au apărut necesităţi crescînde de desalinare a apei marine.

Astfel, în S.U.A., au început lucrările pentru punerea în funcţiune a unei mari instalaţii pentru desalinarea apei rîului Colorado, care pe teritoriul acestei ţări este folosită în mare măsură la irigaţii. Apa reîntoarsă în rîu după irigaţii antrenează din sol cantităţi importante de săruri, care duc la o salinitate totală de 1,5 g/l, situaţie în care ea nu mai poate fi reutilizată pentru irigaţii, cînd rîul intră pe teritoriul Mexicului, decît dacă i se reduce salinitatea la 0,115 g/l. Pentru realizarea acestei operaţii s-a ales procedeul de osmosă inversă, care prezintă avantajul că necesită, dintre toate procedeele de desalinare, cel mai mic consum de energie. Capacitatea de prelucrare a acestei instalaţii este de 250 mii m³ apă/zi. Costul desalinării este estimat la 25 cenţi/m³, iar costul instalaţiei, în preţuri 1977, a fost estimat la 12,4 mil. dolari.

În procedeele de osmoză inversă se foloseşte unul dintre cele două tipuri de membrane, şi anume cele confecţionate din acetat de celuloză, care în general sînt folosite la desalinarea unor cantităţi relativ mici de apă, cu un conţinut ridicat de săruri, şi cele confecţionate din poliamide destinate unor instalaţii de capacităţi mari şi, în special, pentru desalinarea apei de mare.

Uniunea Sovietică a contractat recent în S.U.A. o instalaţie de desalinare prin osmoză inversă, echipată cu membrană confecţionată de societatea Du Pont, pentru a desalina apa Mării Caspice la un nivel de salinitate convenabil utilizării ei în cazane cu abur. Aburul obţinut urmează a fi injectat în sondele de ţiţei, în vederea recuperării secundare a acestuia. Capacitatea de desalinare a instalaţiei este de 12 mii m³/zi. O instalaţie de desalinare a unor ape sălcii, cu o capacitate de prelucrare de circa 1200 m³/zi, folosind acelaşi procedeu şi destinată alimentării cu apă a unei centrale termice, a fost contractată de către R. P. Chineză.

În Venezuela s-a construit o instalaţie de 3 000 m³/zi pentru producerea de apă necesară pentru termocentrale şi de apă potabilă, pornind de la apa de mare. Cel mai mare debuşeu pentru instalaţiile de desalinare îl constituie în prezent ţările Orientului Mijlociu, care la începutul anului 1978 dispuneau de instalaţii de desalinare cu o capacitate totală de prelucrare de 1,8 mil. m³/zi şi pentru care, la sfîrşitul acestui secol, se prevede o capacitate totală de 20 mil. m³/zi. În Orientul Mijlociu s-au experimentat şi aplicat toate procedeele de desalinare cunoscute, dar cel mai eficient s-a dovedit a fi cel prin osmoză inversă, care se apreciază că se aplică în circa 50% din capacitatea totală de desalinare instalată.

În prezent, în Arabia Saudită, la Riad, se construieşte cea mai mare linie de desalinare, care va dispune de o capacitate de prelucrare de 200 mii m³/zi. Ea va folosi apă subterană din trei surse, toate cu o salinitate foarte ridicată, şi va fi echipată cu celule avînd atît membrane din poliamide, confecţionate de Du Pont, cît şi membrane de acetat de celuloză, confecţionate de UOP. Tot în Arabia Saudită compania Pepsi Cola construieşte o instalaţie de 370 m³/zi pentru fabricarea de băuturi răcoritoare, iar alte două companii construiesc instalaţii similare pentru lichefierea gazelor şi pentru apă industrială. O altă instalaţie pusă recent în funcţiune deserveşte o instalaţie de desulfurare a gazelor, iar în construcţie se află o instalaţie care va asigura apă potabilă unui oraş cu circa un milion de locuitori, preluînd apa din Marea Roşie. Toate aceste instalaţii folosesc procedeul de osmoză inversă.

Perfecţionarea şi extinderea rapidă a procedeului de osmoză inversă a impus şi perfecţionarea vechilor procedee de desalinare termică. Perfecţionările aduse în construcţia evaporatoarelor în mai multe trepte, cu fascicul tubular vertical a permis reducerea costurilor de desalinare la 60—80% din cele realizate la instalaţiile de desalinare termică în funcţiune.

Progrese în acest domeniu s-au realizat în Olanda, Finlanda, Japonia şi Israel. Compania japoneză Toyo a pus la punct un evaporator cu film în cădere pe baza căreia s-a construit la Abu-Dhabi o instalaţie experimentală ce prelucrează 240 mii metri cubi apă pe zi.

În Orientul Mijlociu unde există importante rezerve de materii prime energetice, noile procedee de desalinare termică vor continua probabil să fie extinse, în timp ce în alte zone ale lumii unde asemenea rezerve nu există procedeele de desalinare prin osmoză inversă prezintă mai mult interes întrucît consumă mai puţină energie. Aceste procedee mai au încă un avantaj şi anume faptul că permit obţinerea apei potabile care conform normelor organizaţiei mondiale a sănătăţii trebuie să aibă un conţinut de substanţe minerale de 500 mg/l. Ori în procedeele de desalinare prin osmoză inversă realizarea calităţii apei potabile din punct de vedere al mineralizării este uşor de obţinut.

Instalaţiile de desalinare prin osmoză inversă sînt modulate aşa încît odată cu creşterea necesarului se poate realiza cu uşurinţă creşterea capacităţii de desalinare prin echiparea instalaţiilor existente cu noi module.

CEN 5, 1980.

M.L.

Un nou procedeu pentru obţinerea siliciului solar

Criza mondială de energie a stimulat puternic în ultimii ani activitatea de cercetare axată pe valorificarea resurselor energetice neconvenţionale. Dintre acestea, soarele sau, mai corect spus, energia ce poate fi captată de la acesta în timpul zilei poate fi cel mai bine valorificată prin efectul fotovoltaic ce se obţine prin acţiunea luminii solare asupra unor panouri solare cu siliciu. Principala frînă în extinderea masivă a utilizării panourilor solare cu siliciu îl

constituie costul foarte ridicat al siliciului necesar confecţionării lor.

Desigur, siliciul necesar panourilor solare nu este de calitatea celui folosit în industria electronică, la fabricarea tranzistorilor, a diodelor, a tiristorilor şi a circuitelor integrate, şi ca atare nici nu implică o tehnologie corespunzătoare acestei calităţi. Siliciul destinat panourilor solare se fabrică din nisip, prin reducerea acestuia cu cocs la temperaturi ridicate. Siliciul brut obţinut se purifică cu ajutorul acidului clorhidric sau fluorhidric. Un astfel de siliciu costă circa 60 dolari/kg. În vederea reducerii costului şi a îmbunătăţirii calităţii siliciului solar s-au iniţiat cercetări susţinute în majoritatea ţărilor industrializate.

În S.U.A., de exemplu, s-au descoperit impurităţile care reduc eficienţa conversiei luminii solare în energie electrică. Acestea sînt chiar la nivel de părţi la milion, titanul, zirconiul, vanadiul, borul, fosforul şi arsenul.

Ca urmare a acestor constatări, s-au studiat metode de purificare, în vederea eliminării impurităţilor amintite din siliciul metalurgic obţinut prin reducerea nisipului cu cocs pe cale termică.

Alte procedee de purificare s-au axat pe topirea siliciului obţinut şi separarea impurităţilor din topitură. Pentru o utilizare mai eficientă a panourilor solare şi, respectiv, a suprafeţei acestora, s-a trecut de la plăci circulare la plăci de formă pătrată. De asemenea, se încearcă obţinerea unor filme de siliciu poli-monocristalin pe diverşi suporţi.

Departamentul energiei din S.U.A. alocă subvenţii substanţiale firmelor specializate pentru obţinerea siliciului solar la costuri mai reduse.

În R. F. Germania, compania Wacker, care a primit, de asemenea, importante subvenţii din partea guvernului federal, a lansat pe piaţă un siliciu policristalin de grad electronic pentru panouri solare, la care garantează o eficienţă de conversie de peste 10%.

În Anglia, cercetările s-au axat, în principal, pe obţinerea unui siliciu amorf, iar în Franţa, pe fabricarea unui siliciu policristalin.

În Italia, compania Montedison a iniţiat încă din anul 1976 cercetări sistematice privind obţinerea siliciului solar, obţinînd pentru desfăşurarea acestora subvenţii din partea Pieţei comune.

În acest context, compania Standford Research International a elaborat în fază de laborator un nou procedeu pentru obţinerea siliciului solar, la un cost ce nu depăşeşte 8% din costul produsului obţinut prin procedeele folosite pînă în prezent. Noul procedeu se bazează pe reacţia spontană dintre fluorsilicatul de sodiu şi sodiul metalic, cu producerea de siliciu în fluorură de sodiu.

Procedeul a fost studiat în fază de laborator şi este discontinuu. În aparatura de laborator pe şarjă se pot obţine 5 kg siliciu. Acum procedeul este trecut în fază pilot, unde de asemenea este condus discontinuu, întrucît numai astfel se poate asigura puritatea produsului. Prin reducerea preţului siliciului de la 60 la 5 dolari/kg, ponderea acestuia în costul unui panou solar scade de la 20 la 2%.

Fluosilicatul de sodiu se obţine în condiţii foarte avantajoase din gazele reziduale provenite din atacul rocilor fosfatice cu acizi minerali.

Dacă fluorura de sodiu rezultată ca subprodus la fabricarea siliciului solar prin acest procedeu este valorificată la fabricarea criolitului, costul siliciului se reduce şi mai mult.

În laboratoarele NASA se studiază un procedeu pentru obţinerea siliciului solar, în două faze, care va duce la un cost de 10 dolari/kg. În acest procedeu, care se preconizează a fi industrializat în anul 1986, fluosilicatul de sodiu se obţine prin tratarea acidului fluosilicic cu sodiu, care apoi este descompus termic. Acidul fluosilicic rezultat este recombinat cu sodiu. Deşi în linii mari acest procedeu este similar celui elaborat de Standford Research International, el duce totuşi la costuri mai mari decît ultimul, în care procesul decurge într-o singură fază. Punerea la punct în continuare a unor metode de purificare a siliciului solar ar putea duce în perspectivă la obţinerea unui siliciu pentru industria electronică, de asemenea foarte ieftin, care ar reduce substanţial costul componentelor electronice.

Oricum, în următorii cinci ani bateriile solare confecţionate cu siliciu obţinut din fluosilicat de sodiu şi sodiu metalic se vor extinde substanţial, producţia de energie termică realizată cu ajutorul lor urmînd să deţină o pondere tot mai mare în consumul total de energie.

Chem. Ind. I, 1980.

M.L.

Noi reglementări privind protecţia mediului înconjurător

Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător din S.U.A. a propus noi reglementări privind reducerea emisiunilor de particule de sulfat de amoniu în atmosferă, prin care recuperează 99% din cantităţile ce se produc în prezent în instalaţiile de fabricare a sulfatului de amoniu. Pentru reducerea emisiunilor s-au propus scrubere de tip Venturi sau filtre cu saci, care implică investiţii suplimentare, volumul acestora nereflectîndu-se în preţul sulfatului de amoniu cu mai mult de 0,1%.

În noile condiţii, în S.U.A., la nivelul anului 1985, cantitatea de pulberi de sulfat de amoniu ce s-ar răspîndi în atmosferă ar fi de 144 t/an, faţă de 737 t/an cît s-ar răspîndi fără aplicarea acestor măsuri.

Noile restricţii urmează a fi aplicate în mod deosebit la instalaţiile pentru fabricarea caprolactamei, precum şi la cocserii, unde sulfatul de amoniu rezultă ca subprodus.

Ch. W. 5, 1980

* * *

• cooperare-dezvoltare

Japonia, S.U.A. şi R. F. Germania vor construi o instalaţie de lichefiere a cărbunelui. Instalaţia se va baza pe tehnologia pusă la punct de Gulf Oil Corp. denumită SRC. II, şi este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1985. Ea va avea o capacitate de 20 000 bbl. ulei sintetic/zi.

Japan Chemical Week, nr. 1052, 1980, p. 1.

B.L.

*

Societăţile Asahi Chemical Industry Co. şi Nippon Polyurethane Industry Co. vor coopera pentru producerea unei materii prime necesare acoperirilor pe bază de uretan, HDI (hexametilendiizocianat). Instalaţia va avea o capacitate de 1 800 t/an. Pînă acum acest produs a fost importat, dar, deoarece Asahi Chemical produce HMDA (hexametilendiamina) şi Nippon Polyurethane produce fosgenul, materiile prime principale, cele două societăţi au hotărît să înceapă producerea de HDI în Japonia.

Japan Chemical Week, nr. 1053, 1980, p. 2.

B.L.

*

Societatea Nippon Chemical Co. a început recent construcţia unei noi instalaţii pentru fabricarea sulfatului de potasiu, pe baza tehnologiei Chisso Corp. şi a unei instalaţii adiţionale pentru negru de fum, la fabrica Anahama. Construcţia este prevăzută să fie gata în acest an. Nippon Kasei va opri însă producţia de amoniac şi uree din cadrul fabricii Onahama.

Japan Chemical Week, nr. 1053, 1980, p. 7.

B.L.

*

Guvernul japonez va construi în Zambia o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an. Acest proiect face parte dintr-un plan de extindere a instalaţiei de îngrăşăminte de la Kafue, şi acidul sulfuric fabricat va fi utilizat pentru obţinerea îngrăşămintelor, de exemplu, a sulfatului de amoniu.

Japan Chemical Week, nr. 1053, 1980, p. 7.

B.L.

*

Societatea italiană Tecnimont va construi în Portugalia pentru societatea Quimigal o nouă instalaţie de azotat de amoniu. Ea va avea o capacitate de 150 000 t/an şi este prevăzută să intre în funcţiune în martie 1982. De asemenea Tecnimont a construit o instalaţie de 400 000 t/an azotat de amoniu pentru compania Deutch, care a intrat în funcţiune în martie 1979, la Sluiskil şi o instalaţie de uree la Lavradio, unde societăţile Uhde şi Lurgi din R. F. Germania vor construi instalaţii de acid azotic şi amoniac.

Fertilizer International, nr. 136, 1980, p. 9.

B.L.

Două societăţi canadiene, Sherritt Gordon Mines şi Esso Chemicals Canada, îşi vor extinde instalaţiile de îngrăşăminte în următorii 3 ani. La Redwater, Alberta, societatea Esso Chemical Canada va începe construcţia unui complex de amoniac/uree în primăvara anului următor. Pentru instalaţia de uree se va utiliza tehnologia Snamprogetti. Aproximativ 65—70% din ureeea produsă vor fi comercializate în partea de vest a Canadei şi în provinciile de preerie, precum şi în regiunile de nord-vest ale S.U.A.

La Fort Saskatchewan, societatea Sherritt va extinde capacităţile existente, de 450 t/zi amoniac şi 300 t/zi uree, cu noi instalaţii, pentru a produce 1 150 t/zi amoniac şi 1 000—1 200 t/zi uree. Aproximativ 60% din cantitatea de amoniac vor fi transformate în uree, iar 40% vor fi utilizate în partea de vest a Canadei.

Fertilizer International, nr. 136, 1980, p. 9.

B.L.

*

Societatea Badische Corporation din S.U.A. a anunţat că va extinde producţia de acid acrilic şi acrilaţi de la Freeport, Texas, de la 36 000 la peste 160 000 t/an. Extinderea se va face în două etape. Prima se va termina la sfîrşitul acestui an, iar a doua va începe în toamna acestui an şi se va termina în 1982. Instalaţia de acid acrilic se va baza pe un proces pus la punct de BASF.

European Chemical News, nr. 942, 1980, p. 24.

B.L.

*

Societatea Kalistiks Delfsijl din Olanda, EKA şi Catalyst Recovery din S.U.A. au început construcţia la Delfsijl, în nordul Olandei a unei noi instalaţii pentru producerea de catalizatori utilizaţi în industria de rafinare a petrolului. Instalaţia este similară cu instalaţia din Luxemburg şi este proiectată să intre în funcţiune în iunie 1981.

European Chemical News, nr. 942, 1980, p. 24.

B.L.

*

În U.R.S.S. la Chirchik s-a început construcţia unei noi instalaţii de caprolactamă cu o capacitate de 80 000 t/an. Aceasta reprezintă jumătate din producţia anuală curentă a acestui material, a tuturor instalaţiilor din U.R.S.S.

Ca produs secundar se obţin 336 000 t/an sulfat de amoniu. Instalaţia a fost furnizată de Snia Viscosa din Italia.

Nitrogen, nr. 127, 1980, p. 14.

B.L.

*

Societatea Chiyoda din Japonia va construi un complex de amoniac/uree pentru Abu Dhabi National Oil Co. la Ruwais. Instalaţia, a cărei construcţie va începe în 1981, va avea o capacitate de 500 000 t/an şi va fi gata în 1983. Ureea va fi exportată, serviciile de desfacere fiind asigurate de societatea franceză Compagnie Francaise des Petroles (CFP). De asemenea CFP va asigura asistenţa tehnică pentru punerea în funcţiune şi prelucrare.

Nitrogen, nr. 127, 1980, p. 15.

B.L.

*

Instalaţia de uree a lui Cominco American de 35 000 t/an a fost prevăzută să intre în funcţiune la sfîrşitul lui iulie 1980 la Boiger, Texas. Această instalaţie de uree este prima de acest fel a lui Cominco şi poate produce uree perlată de tip adaos pentru hrana animalelor sau uree granulată de tip îngrăşămînt, în funcţie de cererea de pe piaţă. Materia primă pentru instalaţie este furnizată de instalaţia de amoniac pe bază de gaz natural, adiacentă.

Nitrogen, nr. 127, 1980, p. 15.

B.L.

*

Deoarece eficienţa de conversie a azotului şi hidrogenului în amoniac este de numai 20%, într-o singură trecere, cînd gazul de sinteză a trecut prin converter, amoniacul care s-a format se îndepărtează şi gazul de sinteză este reciclat. Cînd gazul de sinteză este un amestec numai din azot şi hidrogen nu prea sînt probleme. În practică însă, gazul de sinteză nu este un amestec pur al celor două gaze, dar conţine şi cantităţi mici de materiale reactive cum sînt metanul şi argonul, care dacă se permite să intre în ciclul de sinteză produc dificultăţi serioase. De aceea se purjează cantităţi mici din fluxul gazului de sinteză, astfel încît materialul inert să fie menţinut la un nivel acceptabil în ciclul de sinteză.

De accea s-au stabilit procese pentru recuperarea hidrogenului, care poate fi reintrodus în ciclul de sinteză.

De asemenea, unul din materialele inerte prezente în fluxul de gaz este argonul. Cererea pentru acest element, care de obicei este recuperat din instalaţiile de separare a aerului este în creştere. De aceea Chemieanlagebau din R. F. Germania a pus la punct un procedeu îmbunătăţit de recuperare a argonului lichid pur, care poate fi utilizat împreună cu instalaţiile de recuperare a hidrogenului criogenic.

Nitrogen, nr. 127, 1980, p. 44.

B.L.

* * *

recenzii

C. CÂRLOGANU: **Introducere în ingineria reactoarelor chimice** – Ed. tehnică, Bucureşti, 1980, 476 pag.

Lucrarea „Introducerea în ingineria reactoarelor chimice" cuprinde bazele teoretice şi metodele folosite pentru dimensionarea şi transpunerea la scară a reactoarelor din industria chimică, petrochimică şi de prelucrarea ţiţeiului şi gazelor.
Folosind datele din literatura de specialitate, precum şi îndelungata experienţă a autorului, care are şi alte publicaţii în acest domeniu şi practică de cercetare, proiectare şi exploatare a reactoarelor, lucrarea are la bază o împărţire originală, şi este dezvoltată pe şapte capitole.
Primul capitol este cel introductiv, şi cuprinde bazele dimensionării reactoarelor chimice, clasificarea reactoarelor după criteriul formei constructive, la care se folosesc aceleaşi metode de calcul şi legarea cunoştinţelor teoretice de activitatea concretă de inginerie, pentru crearea şi transpunerea la scară a reactoarelor chimice.
Cel de al doilea capitol tratează reactoarele monotubulare, cu deplasare a reactanţilor. În acest capitol se dau o serie de cunoştinţe privind reactoarele cu flacără, despre procesul de ardere, viteză de ardere şi limite de combustie, precum şi despre stabilitatea flăcărilor, foarte necesare inginerilor din exploatare şi cercetare, care lucrează în acest domeniu.
Reactoarele tip coloană au fost tratate în trei capitole: capitolul 3 se ocupă cu reactoarele gaz-lichid, de tipul coloanelor de absorbţie, distilare etc., capitolul 4 se ocupă cu reactoarele gaz-solid necatalitice şi capitolul 5 cu reactoarele gaz-solid catalitice.
În capitolul 4 se tratează pe larg reactoarele pentru gazificarea cărbunilor, dată fiind actualitatea şi importanţa lor, iar în capitolul 5 se dau bazele fenomenului de cataliză, importanţa catalizatorilor, modul de preparare, exploatare şi înlocuire sau regenerare a catalizatorilor.
În capitolul 6 sînt tratate reactoarele catalitice tip schimbător de căldură, iar în ultimul capitol sînt tratate reactoarele tip autoclavă.
Avînd în vedere abundenţa datelor de literatură privind teoria dimensionării reactoarelor chimice, autorul a evitat dezvoltarea cărţii pe această direcţie, căutînd să facă o legătură între aspectele teoretice şi metodele şi practicile pentru folosirea bazelor teoretice, la calculul, construcţia şi transpunerea la scară a reactoarelor. Tocmai acest lucru reprezintă un alt aspect original al cărţii, ceea ce-i conferă o uşurinţă în folosire de către toţi inginerii de specialitate, o bună înţelegere a fenomenelor care au loc în industrie sau în cercetare, şi o clară orientare în alegerea celui mai potrivit tip de reactor.
Cartea este bine documentată, foloseşte cele mai noi proceduri şi noţiuni din literatura de specialitate a ultimilor ani, şi care în literatura autohtonă au fost mai puţin sau deloc tratate, ca de exemplu: sensivitatea parametrică a reactoarelor, flexibilitatea parametrică şi funcţională, influenţa amestecării inverse în dimensionarea reactoarelor, criteriile de alegere şi transpunere la scară a reactoarelor s.a.
Lucrarea conţine un număr mare de exemple de calcul a reactoarelor, atît de necesare şi de folositoare inginerilor chimişti din activităţile de cercetare, proiectare şi exploatare, cît şi studenţilor facultăţilor de chimie industrială şi de petrol şi gaze, mai ales pentru proiectele de diplomă.
Cartea este tratată la un nivel tehnic superior, cu exprimare clară, curgătoare, uşor accesibilă cititorului, reprezentînd o contribuţie la literatura tehnică a acestui important domeniu al ingineriei chimice.

g.d.

C. LITEANU şi I. RÎCĂ: **Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor.** Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979, 421 pag.

Cartea prof. Candin Liteanu şi dr. Ion Rîcă reprezintă un valoros mijloc de informare în statistica analizei urmelor, întrucît tratează atît probleme specifice teoriei statistice a detecţiei semnalelor şi a teoriei informaţiei, cît şi aspecte descrise în literatura de specialitate chimică.
Este cunoscut că detecţia şi determinarea concentraţiilor mici reprezintă astăzi un domeniu deosebit de important al cercetărilor analitice. Aceasta se datoreşte faptului că unele ramuri ale industriei (semiconductori, nucleară, aliaje speciale etc.) necesită elemente de înaltă puritate; apoi în multe laboratoare de cercetări, geochimice, biologice, medicale, farmaceutice, sînt analizate probe foarte complexe în care determinarea componentelor în concentraţie mică este cerută în primul rînd. Adăugînd la aceasta şi necesitatea stabilirii gradului de poluare a mediului înconjurător, reiese clar importanţa atribuită analizei urmelor.
Lucrarea este structurată în nouă capitole. În primele două capitole sînt tratate probleme generale asupra importanţei detecţiei şi determinării concentraţiilor mici, pentru ştiinţă şi tehnică; erori de analiză; folosirea statisticii matematice în analiza de urme; prelucrarea statistică a datelor analitice; interval de încredere; teste pentru verificarea ipotezelor statistice; analiza de dispersie şi de regresie etc.
Capitolul al 3-lea cuprinde elemente de prelucrare informaţională a rezultatelor de măsură în analiza chimică. Din cuprinsul capitolului reiese că folosind conceptele teoriei informaţiei se poate măsura şi cunoaşte cantitatea de informaţie obţinută în urma unui experiment analitic. Această nouă orientare în analiza chimică are drept scop atît ridicarea performanţelor calitative ale sistemelor analitice, cît şi dezvoltarea metodelor de prelucrare şi apreciere a rezultatelor de măsură.
Capitolul 4 are drept titlu „Stabilitatea sistemelor analitice". Sînt înserate într-o manieră riguros logică descrierea regimurilor de stabilitate ale sistemelor analitice, metodele statistice folosite la studiul de stabilitate, siguranţa sistemelor analitice, ca şi controlul statistic al stabilităţii unui sistem analitic în funcţiune.
„Dependenţa semnal – concentraţie în analiza de urme" este tratată în cel de-al 5-lea capitol al lucrării.
Capitolul 6 conţine principalele elemente ale teoriei detecţiei semnalelor analitice. Sînt definite noţiunile de: detecţie, determinare şi identificare analitică. Este descris, de asemenea, modul de formulare a deciziilor de detecţie, folosind criteriile de plauzibilitate şi testele statistice clasice.
Capitolul 7 cuprinde limita de detecţie şi diferitele metode de estimare a acesteia. Se descriu principalele metode ale chimiei analitice utilizate în analiza urmelor, insistîndu-se în mod deosebit, asupra capacităţii de detecţie şi particularităţile pe care le ridică evaluarea limitei de detecţie pentru aceste metode.
În capitolul 8 sînt redate problemele statistice ale determinării urmelor, definirea şi evaluarea limitei de determinare, precum şi unele aspecte statistice ale analizei materialelor neomogene.
În sfîrşit, în capitolul 9 sînt prezentate succint cele trei direcţii de acţiune, (optimizarea condiţiilor analitice, perfecţionarea instrumentaţiei analitice şi prelucrarea statistico-matematică a măsurătorilor analitice) în vederea ridicării raportului semnal–zgomot în chimia analitică.
Lucrarea este realizată pe baza unui foarte bogat şi variat material bibliografic.
Lista informaţională, de la sfîrşitul fiecărui capitol, impresionantă prin proporţiile ei, cuprinde literatura de specialitate, la zi, inclusiv rezultatele obţinute de autori în acest domeniu. Cartea cuprinde numeroase grafice, tabele, exemple numerice menite să completeze şi să faciliteze înţelegerea fenomenelor. Am remarca înalta ţinută ştiinţifică a lucrării, precum şi stilul clar şi concis.
Prin tematica abordată, prin bogăţia de idei, prin îmbinarea armonioasă a problemelor teoretice cu cele practice cartea este utilă şi se recomandă unui mare număr de cercetători, chimişti, ingineri chimişti din orice laborator de analiză şi control. Ea este în egală măsură un instrument de apreciere ştiinţifică corectă a rezultatelor determinărilor experimentale, a preciziei, sensibilităţii şi exactităţii metodelor de analiză folosite în detecţia şi determinarea concentraţiilor mici.

ANIŞOARA BOLD

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Despre geometria moleculelor organice mari în stări electronice excitate. Cunoaşterea geometriei moleculare în stări electronice excitate este o condiţie hotărîtoare pentru interpretarea spectrelor electronice, a proceselor de relaxare fără radiaţii şi a reacţiilor fotochimice. În articol se caracterizează metodele experimentale pentru determinarea cantitativă, respectiv calitativă a datelor geometrice pentru stări electronice excitate şi se prezintă utilizarea acestor metode la compuşi organici cu molecula mare. Date fiind greutăţile deosebite întîmpinate la interpretările cantitative ale datelor experimentale, a fost necesar să se recurgă la procedee teoretice, care au contribuit la îmbogăţirea cunoştinţelor. Ca metode experimentale, în articol se amintesc determinarea structurii fine a spectrelor electronice (structura fină de oscilaţii şi de rotaţie), efectul Raman de rezonanţă şi alte metode, printre care spectroscopia de fluorescenţă şi de fosforescenţă, spectroscopia de absorbţie din stări electronice excitate, etc, Din domeniul cercetărilor teoretice se menţionează conceptele calitative, calculul geometriei moleculei cu luarea în consideraţie a unor coordonate selecţionate (optimizare geometrică parţială) şi calculul geometriei moleculei cu luarea în consideraţie a tuturor coordonatelor (optimizare geometrică totală).

GUSTAV, K. şi SÜHNEL, J., Z. Chem., **20**, nr. 8, aug. 1980. p. 283—293.

A.W.

Difracţia de electroni şi structura moleculară; Metodă pentru determinarea structurii. Articolul oferă o introducere în metoda difracţiei de electroni, ca mijloc auxiliar al cercetării structurii moleculare. După consideraţii privind structura moleculelor libere, se trec în revistă metodele fizice de elucidare a structurii (spectroscopia cu microunde, spectroscopia Raman de rotaţie, spectroscopia de oscilaţii — IR şi Raman — difracţia de electroni de raze X şi de neutroni, determinarea momentelor de dipol, determinări magnetice, spectroscopia de RMN şi spectrometria de masă), schiţîndu-se apoi istoricul utilizării difracţiei de electroni pentru studiile de structură, începînd de la determinarea distanţelor atomice în moleculele de gaze, trecînd prin metoda microfotometrică cu sector rotativ şi pînă la analiza combinată a datelor de difracţie şi spectroscopice. Articolul dezbate teoria distribuţiei intensităţilor la difracţia electronilor pe molecule rigide şi pe molecule oscilante şi prezintă succint dispozitivele experimentale relatate în literatura de specialitate. Se expun principiile analizei structurale pe baze difracţiei de electroni, iar în final se fac consideraţii asupra surselor de erori posibile.

HARGITTAI, I., Z. Chem., **20**, nr. 7. iul. 1980. p. 248—256.

A.W.

Aplicaţiile spectrometriei IR şi Raman în studiul complecşilor Fe^{3+} — $H_2C_2O_4$ în apă. Studiul prin spectrometrie Raman asupra sistemului Fe^{3+} — $H_2C_2O_4$ în apă arată foarte clar formarea succesivă a următorilor trei complecşi: $Fe(C_2O_4)^+$, $Fe(C_2O_4)_2^-$ şi $FeC_2O_4)_3^{3-}$. Fiecare specie este caracterizată printr-un spectru Raman specific. Evoluţia intensităţilor celor trei benzi Raman ale celor trei complecşi în funcţie de lungimea de undă a razei excitante şi comparaţiile între spectrele IR şi Raman ale trioxalaţilor de Fe, Fe (III) şi Al, au arătat pentru speciile cu Fe (III) un efect de prerezonanţă Raman.

JABER, M., BERTIN, F. şi THOMAS-DAVID, G., Can. J. Chem., **58**, nr, 12, 15 iun. 1980, p. 1220—1228.

I.O.

Cu privire la structura poroasă a teflonului folosit în electrozi cu difuziune de gaz. O metodă pentru producerea de limite stabile între trei faze la un electrod cu difuziune de gaz pe bază de cărbune constă în hidroforbizarea parţială a materialelor folosite. Agenţii de hidroforbizare trebuie să răspundă la o serie de cerinţe. Cele mai multe cerinţe sînt răspunse de tetrafluoretilenă. Ea permite pe de o parte o activitate suficientă electrozilor cu difuziune de gaz catalizaţi şi pe de altă parte o stabilitate şi durată de funcţionare pentru electrozi. Cercetările electrochimice efectuate de autori au folosit electrozi cu două straturi: un strat de material cărbunos, puţin hidrofobizat, care conţine catalizatorul, şi un strat de negru de fum presat, puternic hidrofobizat, permeabil pentru gaz, în care se găseşte contactul electric sub formă de reţea. Teflonul pentru hidroforbizarea negrului de fum era sub formă de suspensie, care conţine pînă la 12% agenţi activi de suprafaţă, cu rol de stabilizatori de suspensie. În timpul procesului de tratament termic (260—360°C). se pare că are loc o ardere a agenţilor activi de suprafaţă cu formare de materiale care conţin carbon, ceea ce conduce la mărirea porozităţii electrozilor, respectiv a teflonului. Pe de altă parte, la creşterea temperaturii de prelucrare intervine o sinterizare a teflonului, ceea ce conduce la o micşorare a porozităţii, în special a celei cauzate de golurile dintre particulele de teflon. Întrucît o modificare a volumului porilor cu raze mai mari de 100 nm are loc în esenţă de abia la temperaturi de peste 260°C, cea mai bună temperatură de prelucrare, în condiţiile de lucru, este 260°C sau ceva mai mică.

KLEJMËNOV, B. V., KOROVIN, N. V., KRETZSCHMAR, Ch, OHMS D. şi WIESENER, K., Chem. Techn. (Leipzig), **32**, nr. 9, sept. 1980, p. 475—477.

E.B.

Aplicarea metodei conţinutului de grupe pentru determinarea parametrilor de solubilitate a polietilensulfamidelor. Conceptul parametrilor de solubilitate împreună cu teoria atribuită lui, mai ales, însă, legătura lui cu alţi parametri de interacţiuni, reprezintă obiectul a numeroase cercetări. De remarcat este aplicabilitatea acestui concept la caracterizarea unor sisteme de lacuri mai simple sau mai complexe. Autorul a calculat parametrii de solubilitate a unor polietilensulfamide, o clasă de substanţe de importanţă recentă întrucît s-a constatat că răşinile cu grupe sulfamidice manifestă o acţiune plastifiantă, interesantă pentru industria lacurilor. În acest scop, a fost aplicată metoda conţinutului de grupe, ţinînd seamă că în molecula de bază a unui polimer se pot atribui diferitelor grupe constante molare de forţe de atracţie. Determinarea conţinuturilor de grupe s-a făcut pe baza unor indicaţii din literatură, care prezintă bună concordanţă. Sînt indicate valorile volumelor molare şi ale parametrilor de solubilitate în cazul unor polietilensulfamide substituite alifatic, substituite aromatic şi a unor polisulfamide de interes general. S-a constatat că la aceste substanţe, influenţa substituenţilor polari şi nepolari asupra parametrilor de solubilitate este practic identică.

AHMAD, H., Farbe Lack, **86**, nr. 9, sept. 1980, p. 797—798.

E.B.

Prepararea şi studiul răşinilor chelatice. 2. Determinarea constantelor de protonare ale unei răşini chelatice conţinînd grupe funcţionale de acid etilendiaminatriacetic. A fost dedusă o ecuaţie pentru calculul constantelor de protonare ale răşinilor de schimb ionic conţinînd grupe funcţionale slab acide. Protonarea este considerată ca o reacţie chimică heterogenă. Ecuaţia serveşte la descrierea echilibrelor de protonare ale unei răşini chelatice conţinînd drept grupe funcţionale acid etilendiaminatriacetic. Din datele obţinute din curba de titrare *p*H-metrică şi determinările cantităţilor de ioni alcalini şi de apă legate, a fost posibil calculul tuturor celor trei constante de protonare ale grupelor active. Determinările au fost efectuate la 25°C, în soluţie apoasă, la tării ionice de 0.01, 0,1, 1,0 şi 3,0 moli/dm³. Au fost obţinute următoarele valori independente de tăria ionică pentru logaritmii constantelor de protonare: $\log K_1 = 10,5 \pm 0,1$; $\log K_2 = 5,9 \pm 0,1$ şi $\log K_3 = 3,3 \pm 0,1$. Constanţa valorilor calculate ale constantelor de protonare pentru toate cele trei trepte ale disocierii arată că aceste date sînt constante semnificative din punct de vedere termodinamic pentru grupele acide ale moleculei de acid etilendiaminatriacetic legată de matricea de stirendivinilbenzen.

SZABADKA, O. şi INCZÉDY, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **104**, nr, 1, 1980, p. 13—28.

A.W.

O metodă simplă şi precisă pentru determinarea activităţii solventului în geluri umflate. Prima parte a articolului discută relaţiile termodinamice fundamentale privind fenomenele de umflare şi trece în revistă metodele posibile de măsurare bazate pe aceste relaţii. Conform experienţelor, metoda de dezumflare la echilibru, elaborată de autori, permite determinarea activităţii solventului într-un domeniu larg de concentraţii ale polimerului, în care, după metodele anterioare, aceasta nu se putea realiza decît prin măsurarea presiunii de umflare. Se dau cîteva exemple experimentale privind desfăşurarea în timp a proceselor, precizia şi reproductibilitatea metodei şi modul cum dependenţa potenţialului chimic mediu de concentraţie poate servi la studiul structurii reţelelor.

NAGY, M. şi HORKAY, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 104, nr. 1, 1980, p. 49—61.

A.W.

Îmbunătăţirea estimărilor presiunilor de vapori. Se prezintă o relaţie analitică exactă pentru calculul presiunilor de vapori ale hidrocarburilor grele şi aromatice, dedusă pornind de la aproximaţia lui Maxwell-Bonnell. În grafice sînt corelate presiunile de vapori ale hidrocarburilor *n*-parafinice grele, cu punctele normale de fierbere cuprinse între 150 şi 700°C şi la temperaturi de 150—500° C. Ecuaţia a fost transformată şi pentru a corela presiunile de vapori ale altor hidrocarburi, prin introducerea unor factori de corecţie. Noile corelaţii sînt ilustrate prin exemple.

LEE, B. I. şi KESLER, M. G., Hydrocarbon Process., 59, nr. 7, iul. 1980 p. 163—167.

I.O.

Cercetarea influenţei valorii pH-ului, presiunii şi temperaturii asupra proprietăţilor de separare a unei membrane de ultrafiltrare pentru purificarea soluţiilor unor agenţi de cuplare de coloranţi. Agenţii de cuplare pentru coloranţi sînt componente ale tuturor materialelor de filme color. Din ele se formează după developare colorantul din film. Ca urmare, puritatea lor este determinantă pentru calitatea şi stabilitatea filmului. La VEB Filmfabrik Wolfen (R.D.G.) au fost efectuate cercetări cu privire la purificarea soluţiilor agenţilor de cuplare pentru coloranţi, folosindu-se în acest scop membrane de ultrafiltrare. Cunoştinţele dobîndite cu privire la influenţa valorii *p*H-ului, presiunii şi temperaturii asupra proprietăţilor de separare a unei membrane de ultrafiltrare, în cazul unui agent de cuplare albastru-verde, formează subiectul articolului prezentat. Încercările au fost efectuate într-o aparatură de laborator cu agitare magnetică. Membrana de ultrafiltrare a fost din acetat de celuloză. Agentul de cuplare albastru-verde a fost acidul N-heptadecil-N. (l-hidroxinaftoil) -5-aminoizoftalic. Impurităţile au fost acidul l-hidroxi-2-naftoic, sulfatul de sodiu şi unele substanţe hidrofobe. S-a constatat că posibilitatea de reţinere a ultramembranei creşte cu *p*H-ul soluţiei şi cu presiunea şi scade cu creşterea temperaturii. Densitatea curentului de filtrare creşte cu *p*H-ul soluţiei, cu presiunea şi cu temperatura. În cazul ultimilor doi parametri, el atinge un maxim, după care descreşte. Rezultatele obţinute dau indicaţii valoroase asupra posibilităţii de purificare a soluţiilor de agenţi de cuplare pentru coloranţi cu ajutorul unor membrane de ultrafiltrare, în condiţii optime.

SCHULZE, B. şi DYTNERSKIJ, J. I., Chem. Techn. (Leipzig), 32, nr. 9, sept, 1980, p. 468—470.

E.B.

Cercetarea proprietăţilor de absorbant ale bioxidului de mangan electrolitic. Ş-au cercetat caracteristicile de absorbant ale MnO_2 obţinut electrolitic din două tipuri de soluţii: a) soluţie de 55 g/l $MnSO_4$; b) soluţie de 55 g/l $MnSO_4$ cu adaos de 50, 100 sau 250 g/l $MgSO_4$. Depunerile s-au făcut pe catod de plumb, la temperatura de 91°C, la o densitate de curent de 0,01 A/cm², timp de o oră. S-a stabilit că depunerile obţinute în prezenţa sulfatului de magneziu prezintă o structură cristalină diferită faţă de a celor obţinute din soluţii pure de $MnSO_4$, ceea ce se reflectă în mod pozitiv asupra caracteristicilor lor de absorbţie.

NIKOLOVA, L. şi NANKOV, N., Himia Industria (R.P.B.), nr. 7, iul 1980, p. 302—304.

G.G.

Distribuţia trialchilfosfaţilor între dodecan şi apă. A fost măsurată distribuţia trialchilfosfaţilor inferiori (trimetiltrietil, tripropil- şi tributil-) între dodecan şi apă, în funcţie de temperatură (între 293,15 şi 313, 15°K) şi de concentraţia trialchilfosfatului, pentru concentraţii inferioare valorii de 0,1 mol/dm³. Din aceste rezultate au fost calculate funcţiile termodinamice corespunzătoare transferului fiecăruia din aceşti trialchilfosfaţi din apă în dodecan. Cu excepţia trimetilfosfatului, adiţia unei grupe metilenice la solut provoacă o variaţie a energiei libere de transfer cu — 3,5 kJ/mol. Entalpiile de transfer ale trialchilfosfaţilor analizaţi sînt de ordinul 26—30 kJ/mol. Constantele de dimerizare ale trialchilfosfaţilor în dodecan, determinate de autori, concordă cu valorile existente în literatură.

SAGERT, N. H. şi LEE, W., Can. J. Chem., 58, nr. 14, iul. 1980, p. 1463—1467.

I.B.

Studiul cinetic al reacţiei dintre oxidul de propenă şi acidul acetic. În articol se studiază cinetica şi mecanismul reacţiei dintre acidul acetic şi oxidul de propenă prin metoda dilatometrică. Prima parte a reacţiei este de ordinul întîi faţă de oxidul de propenă, în timp ce ordinul faţă de acidul acetic variază între 2,0 şi 2,6, funcţie de compoziţia amestecului. S-a studiat influenţa diferiţilor catalizatori de acetaţi alcalini asupra vitezei de reacţie, precum şi dependenţa de temperatură a reacţiei "necatalizate", respectiv „catalizate". Mecanismul, care concordă cel mai bine cu rezultatele cinetice, implică reacţia unui ion de acetat, respectiv a acidului acetic cu un oxid de propenă protonat şi un produs de asociere prin punţi de hidrogen a oxidului de propenă cu acidul acetic, format în etapa de echilibru preliminar.

SZAKÁCS, S., GÖBÖLÖS,, S. şi NAGY. F., Magy. Kém. Folyóirat, 86, nr. 6, iun. 1980, p. 276—282.

A.W.

Cinetica precipitării calciului şi magneziului în procesul de purificare a soluţiilor naturale de NaCl. Soluţiile naturale de NaCl, după purificare de Ca şi Mg, se utilizează în producţia sodei caustice şi a sodei calcinate. Datele din literatură privind cinetica procesului de purificare fiind contradictorii, autorii au cercetat desfăşurarea acestuia, folosind metode electroconductometrice precum şi cele de analiză chimică a probelor de soluţii separate prin filtrare. S-au trasat curbele de precipitare a Ca şi Mg, pe baza cărora s-a ajuns la concluzia că în zona finală a curbelor cinetice, alături de fenomene de îmbătrînire a fazei solide, intervin şi fenomene de dispariţie a submicroparticulelor, fie prin aglomerare reciprocă în particule mai mari, fie prin alipire la particule de precipitat deja formate.

HAZIN, E. A., KONONCIUK, T. I., GORONOVSKI, I. T. şi ŞEKA, I. A., Ucr. Him. J., 46, nr. 7, iul. 1980, p. 720—723.

G.G.

Cinetica reformării metanului cu vapori de apă. Strategia generală de prelucrare pentru dimensionarea reactoarelor se bazează pe cercetarea reacţiei chimice într-un reactor experimental, în condiţii ideale (reactor ideal) şi a cineticii chimice derivate (modelul cinetic). La modelele cinetice ale multor reacţii, chiar dacă sînt aplicate industrial, mai există nesiguranţe. Un exemplu în acest sens îl reprezintă conversia catalitică a gazului natural şi a hidrocarburilor mai grele. În articol se discută cinetica conversiei catalitice a metanului cu vapori de apă, în condiţiile industriale de temperatură şi presiune. Măsurătorile au fost efectuate într-un reactor cu circuit diferenţial. Din concepţiile teoretice cu privire la mecanismul reacţiei şi rezultatele experimentale s-a stabilit un model cinetic care descrie satisfăcător cinetica conversiei catalitice a metanului cu vapori de apă.

KÖPSEL, R. şi MEYER, B., Chem. Tech. (Leipzig), 32, nr. 9, sept, 1980, p. 460—465.

E.B.

Viteza de dizolvare a acetat-ftalatului de celuloză şi legea catalizei lui Brönsted. Într-o lucrare anterioară, autorii au cercetat viteza de dizolvare a trei polielectroliţi anionici, anume acetat-ftalatul de celuloză, Eudragit L şi S. Viteza de dizolvare s-a găsit a fi direct proporţională cu concentraţia sării bazice în mediul de dizolvare. S-a observat o relaţie între logaritmul vitezei de dizolvare şi pK_a a sării bazice. Pe baza observaţiilor s-a stabilit că viteza de dizolvare este guvernată de legea catalizei lui Brönsted. În studiul prezent, această ipoteză este investigată în continuare prin determinarea constantelor de viteză pentru dizolvarea acetat-ftalatului de celuloză şi prin studiul bazei fizicochimice a legii lui Brönsted. S-a stabilit că transferul de proton care conduce la disocierea şi, în consecinţă, la dizolvarea polimerului este etapa determinantă de viteză. Ipoteza lui Shek, bazată pe capacitatea de tampon a sării bazice în imediata vecinătate, nu diferă esenţial de ipoteza legii lui Brönstad, deoarece ambele teorii consideră reacţia dintre polielectrolitul acid şi sarea bazică ca fiind etapa determinantă de viteză. Constantele de viteză pentru dizolvarea acetat-ftalatului de celuloză în soluţii ale unor săruri bazice au fost determinate cu ajutorul unei metode *p*H-metrice automate.

SPITAEL, J., KINGET, R. şi NAESSENS, K., Pharm. Ind., **42**, nr. 8, aug. 1980, p. 846—849.

E.B.

Utilizarea molibdatului de cobalt pentru oxidarea catalitică a toluenului în fază vapori. A fost studiată activitatea catalitică a molibdatului de cobalt fără suport şi pe suport de alumină şi de silice, pentru oxidarea toluenului în fază de vapori în scopul obţinerii de benzaldehidă şi de acid benzoic. Sînt prezentate rezultate ale altor catalizatori cu activitate ridicată. Pentru fiecare catalizator au fost variate în limite largi temperatura, concentraţia de catalizator şi vitezele volumice. Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu catalizator de molibdat de cobalt depus pe gel de silice în proporţie de 80%, la o temperatură de 500°C, viteză volumică $9730 \pm 20\ h^{-1}$ şi proporţia aer/hidrocarburi 610. Randamentul de benzaldehidă faţă de cantitatea de toluen reacţionată a fost de 63,23% la fiecare trecere, iar conversia în benzaldehidă era de 8,51%.

SRIVASTAVA, K. P. şi MADHOK, K. L., J. Indian Chem Soc., 57, nr. 1, ian. 1980, p. 80—85.

I.B.

Proprietăţile acizilor silicici şi a unor oxizi de metale preparaţi pe cale hidrolitică, la temperaturi ridicate, pentru catalizatori. În timp ce introducerea materialelor oxidice, cu Al_2O_3, SiO_2 Fe_2O_3, CaO şi MgO, obţinute pe cale de precipitare sau de origine naturală, este de mult legată de fabricarea de catalizatori, folosirea de acizi silicici şi a unor oxizi de metale preparaţi pe cale hidrolitică, la temperaturi ridicate, reprezintă o nouă şi interesantă variantă din acest domeniu. Aceste produse prezintă o serie de proprietăţi speciale ca: înaltă puritate chimică, particule primare definite, de formă sferică, lipsa unei suprafeţe interne, pierderi numai minime la uscare şi calcinare, lipsă de toxicitate. În prima parte a articolului se tratează obţinerea, structura, comportarea fiziologică, puritatea chimică, morfologia şi chimia suprafeţei în cazul unor acizi silicici preparaţi pe cale hidrolitică, la temperaturi ridicate, care poartă numele comercial de Aerosil. În partea doua a articolului sînt prezentate rezultatele cercetărilor, indicate în literatură, cu privire la Al_2O_3, Aerosil şi TiO_2 obţinuţi pe cale hidrolitică, la temperaturi ridicate, importanţă fiind acordată Aerosilului ca suport pentru diverşi catalizatori. În final se discută probleme legate de tabletarea suporturilor de catalizatori.

KOTH, D. şi FERCH, H., Chem.-Ing.-Techn. **52**, 8, aug. 1980, p. 628—634.

E.B.

Chimia suprafeţei în cataliza eterogenă. Marea majoritate a proceselor chimice industriale depind direct de folosirea eficientă a catalizatorilor solizi. Gazificarea cărbunilor, cracarea, reformarea, hidrogenarea şi oxidarea hidrocarburilor sînt procese cu mare eficienţă economică, care se bazează pe reacţii catalitice eterogene. Aprofundarea acestor procese necesită cunoaşterea detaliată a interfeţei dintre reactanţi şi catalizator, respectiv a suprafeţei catalitice. Rolul important al suprafeţei este exemplificat pentru reacţia catalitică de oxidare a oxidului de carbon, demonstrîndu-se modul în care suprafeţele influenţează fenomenele eterogene. Sînt subliniate două categorii de proprietăţi ale suprafeţelor catalitice: structurale şi dinamice. Proprietăţile structurale se referă la natura moleculară a complecşilor formaţi pe suprafaţa catalizatorului, iar cele dinamice includ viteza de formare, de rearanjare sau de descompunere a acestor complecşi, precum şi modul în care aceştia influenţează mecanismul catalitic global.

WHITE, J. M. şi CAMPBELL, C. T., J. Chem. Educ., **57**, nr. 7, iul. 1980, p. 471—474.

I.B.

Catalizatori trifuncţionali pentru controlul simultan al emisiei de CO, HC şi NO în gazele de eşapament. Este examinată contribuţia catalizatorilor trifuncţionali la reducerea poluării mediului prin oxidarea oxidului de carbon la bioxid de carbon, prin arderea completă a hidrocarburilor şi prin reducerea selectivă a oxizilor de azot la azot. Aceste sisteme catalitice, de interes major pentru industria automobilelor şi pentru protecţia mediului, sînt în general constituite din metale nobile pe suport. Stabilitatea şi rezistenţa suportului determină durata de folosire a catalizatorului, care în general scade cu numărul de kilometri parcurşi.

Otrăvirea acestor catalizatori cu plumb, fosfor şi sulf constituie încă o problemă incomplet soluţionată. Este interesantă folosirea perovskitului ($La_{0.8}$ $Sr_{0.2}$ $Co_{0.9}$ $Pt_{0.1}$ O_3) depus pe alumină, care, deşi are o concentraţie redusă de metale nobile, are o activitate şi o durată de funcţionare comparabilă cu cea a catalizatorilor de Pt, dar şi o rezistenţă mărită la otrăvirea cu Pb şi cu compuşi ai bromului. În această structură se combină sinergetic proprietăţile metalului nobil cu cele ionice ale suportului, care protejează sistemul împotriva sinterizării şi a îndepărtării metalului nobil.

CENTI, G., Riv. dei Comb., **34**, nr. 4—5, apr.—mai 1980, p. 171—184.

I.B.

Reducerea acetatului de potasiu şi a propionatului de potasiu cu hidrură de Li şi Al, în prezenţa catalizatorilor de transfer de fază. Autorii au studiat reducerea acetatului, respectiv a propionatului de potasiu cu hidrură de Li şi Al, la alcoolul corespunzător, în prezenţa a diverşi catalizatori de transfer. În cursul reacţiilor semimicro efectuate în diglim, au constatat că, sub acţiunea eterilor de coroană (dibenzo-18-coroană-6, 18-coroana-6 şi diciclohexil-18-coroana-6), reacţia în faze heterogene poate decurge cu un randament relativ ridicat (aproximativ 60%). Au stabilit de asemenea că, dintre complexanţii cu catena deschisă, de tip polieteric, polietilenglicol dimetileterul şi polipropilenglicol dimetileterul sînt cei în a căror prezenţă randamentul reacţiei de reducere creşte similar cazului prezenţei eterilor de coroană, în timp ce poliformaldehida nu are acest efect. Acţiunea complexantă a catalizatorilor de transfer de fază a fost confirmată şi prin determinări spectroscopice în UV respectiv prin măsurători de viscozitate.

SZAKÁCS, S. GÖBÖLÖS, S. şi SZAMMER, J., Magy. Kém. Folyóirat. **86**, nr. 6, iun. 1980, p. 273—276.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Oximele ca precipitanţi ai metalelor. Oximele sînt folosite de mult timp pentru precipitarea şi dozarea metalelor. Astfel dimetilglioxima este unul dintre primii reactivi organici selectivi folosiţi în chimia analitică pentru determinarea specifică a nichelului şi a paladiului.

Pe baza unui bogat material bibliografic, lucrarea prezintă oximele folosite pentru precipitarea metalelor pe o perioadă îndelungată, începînd din 1952. Referirile bibliografice sînt împărţite în două categorii în funcţie de modul de efectuare a operaţiei de precipitare. Prima categorie de lucrări se referă la precipitarea convenţională, în timp ce cealaltă categorie prezintă precipitarea din soluţii omogene.

JAIN, P., SINGH, R. B., GARG, B. S. şi SINGH, R. P., J. Scient. Ind. Res., 39, nr. 4, apr. 1980, p. 219—228.

I.B.

Determinarea 1,2-etilendiaminei, a N, N'-dimetil-1,2-etandiaminei şi a N, N'-dietil-1,2-etandiaminei prin oxidare cu periodat. Autorii au pus la punct o metodă titrimetrică pentru determinarea 1,2 -etandiaminei conţinînd grupe amino primare şi secundare, bazată pe oxidarea cu periodat. Oxidarea stoichiometrică cu periodat a acestor compuşi este împiedicată de formaldehidă formată în reacţie. Această dificultate poate fi eliminată, efectuînd oxidarea în prezenţă de 1,3-propandiamină, care nu reacţionează cu periodatul, dar leagă formaldehida. Metodele sînt bazate pe determinarea iodometrică a excesului de periodat şi a formaldehidei formate în reacţie. Determinările pot fi efectuate cu o precizie de +0,5%, la scala 0,1 n şi 0,02 n. Determinarea iodometrică a formaldehidei ca aldehid-bisulfit are o eroare negativă de 4—6%.

MAROS, L., MOLNÁR-PERL, I. şi MOLNÁR, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, nr. 2, 1980, p. 161—168.

A. W.

Ureeaza din fasolea Jack (EC 3.5.1.5.).1. O metodă simplă de încinerare pentru microdeterminarea urmelor de metale în proteine. Conţinutul de nichel al ureeazei. Se descrie o metodă simplă şi puţin costisitoare pentru determinarea microgramelor de ioni de metale în proteine, care este verificată pe nichel şi fier. Metoda implică: incinerarea într-o atmosferă de oxigen, la 450—460°C, în recipiente de Pyrex; conversia oxizilor metalici sau altor compuşi în substanţe uşor solubile; analiza spectrofotometrică. O metodă îmbunătăţită pentru determinarea spectrofotometrică directă a nichelului cu ajutorul dimetilglioximei permite atingerea unei precizii de ±2% sau chiar mai bune pe probe de 1—5 μg nichel. Aceste metode au fost utilizate pentru a stabili că conţinutul de nichel al ureeazei proaspăt extrase din fasolea Jack este de 2,00+0,12 at.-g, la 96,500 g proteină, ceea ce corespunde la 2,0 ioni de nichel pe o subunitate. Acest rezultat este confirmat de analiza prin absorbţie atomică, care pune în evidenţă şi faptul că metalele calciu, mangan, cobalt şi fier nu sînt prezente în cantităţi însemnate în ureeză.

DIXON, N. E., BLAKELEY, R. L. şi ZERNER, B., Can. J. Biochem., 58 nr. 6, iun. 1980, p. 469—473.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Utilizarea caprinatului de potasiu ca agent de precipitare şi colector al pămînturilor rare. S-a demonstrat experimental posibilitatea separării, cu un grad ridicat de eficienţă, a ionilor de ceriu, praseodim şi neodim din soluţiile lor apoase diluate, folosind procesul de flotaţie cu caprinat de sodiu. Caprinatul de sodiu s-a introdus în cantitatea stoichiometric necesară pentru formarea unor complecşi de tipul $Me[CH_3(CH)_2)_8COO]_3$, (în care Me = Ce, Pr, Nd), în soluţia clorurilor respective. La $pH = 6-8$ şi la temperaturi de circa 80°C, procesul de separare decurge cu randamente ridicate, de 80—94%.

SCRÎLEV, L. D., SAZONOVA, V. F. şi NEVINSKI, A. G., Ucr. Him. J. 46, nr. 17, iul. 980, p. 710—713.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Producerea substanţelor anorganice pure şi de înaltă puritate şi utilizarea acestora în cercetare ştiinţifică, tehnică şi economie naţională. Se definesc cantitativ substanţele pure ($10^{-1}-10^{-4}$% impurităţi) şi suprapure (în cazul cărora, în funcţie de utilizări, conţinutul de impurităţi uzual poate fi pînă la ordinul 10^{-12}%). Se prezintă cerinţele de puritate ale unor domenii ale tehnicii care utilizează materiale pure şi suprapure, şi anume: microelectronica, energetica atomică, tehnica materialelor semiconductoare, electronica cuantică ş.a. Se descriu unele procedee de obţinere a substanţelor pure şi se dă nomenclatorul uzual folosit pentru caracterizarea produselor pure.

KIRKOVA, E., Himia Industria (R.P.B.), nr. 8, aug. 1980, p. 363—366.

G.G.

Alierea peliculelor epitaxiale de germaniu cu fosfor, în procesul de depunere chimică a acestora din fază gazoasă. S-au cercetat condiţiile de aliere cu fosfor a peliculelor epitaxiale de germaniu, obţinute prin reducerea concomitentă cu hidrogen a amestecului de $GeCl_4$ şi PCl_3. S-a stabilit că viteza de depunere a peliculelor aliate este mai mică decît cea a peliculelor nealiate, obţinute în condiţii similare. Valoarea gradului de aliere nu depinde practic de concentraţia de $GeCl_4$ în amestecul gazos iniţial, fiind determinată în exclusivitate de concentraţia de PCl_3. Densitatea dislocaţiilor în pelicule este condiţionată de raportul dintre PCl_3 şi $GeCl_4$ în faza gazoasă iniţială.

GAVRILOV, G. M., POKIDOV, A. N. şi EVDOKIMOV, V. I., Izv.. Akad. Nauk, Neorg. Materiali, 16, nr. 8, aug. 1980, p. 1354—1357.

G.G.

Studiul condiţiilor de depunere a carburii de siliciu şi a carbonului în cazul descompunerii termice a compuşilor organo-silicici. S-a cercetat influenţa compoziţiei fazei gazoase şi a temperaturii de lucru asupra conţinutului de carbon în produsele solide, formate prin descompunerea termică a vaporilor metilclorsilanilor (CH_3SiCl_3, CH_3SiHCl_2, $(CH_3)_2SiCl_2$), în atmosferă de hidrogen, la temperaturi de 1000—1800°C. S-au stabilit condiţiile în care are loc depunerea carbonului liber, concomitent cu a β-SiC, precum şi cele în care se depune numai carbura de siliciu. Astfel, la raporturi molare dintre CH_3SiC_3 şi $SiCl_4$ în amestecul de reacţie, cuprinse între 4:1 şi 2:1, se depune β-SiC, liberă de alte produse.

PLETIUŞKIN, A. A., IVANOVA, L. M. şi SULTANOVA, T. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 16, nr. 8, aug. 1980, p. 1412—1416.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Structura unei disulfuri formate în reacţia dintre perechile de ioni sulfenă-amină cu clorura de tionil. S-a arătat că poate reacţiona clorura de tionil cu perechile de ioni ai unei sulfene dimere şi trietilamină, pentru a forma disulfura de bis(metilsulfonildiclormetil). Structura produsului de reacţie s-a determinat pe baza proprietăţilor spectrale şi a fost confirmată prin analiza structurii cristaline cu raze X. Prin declorurare se obţine disulfura de bis(metilsulfonilmetil). S-au cercetat spectrele Raman ale substanţelor implicate.

GROSSERT, J. S., BHARADWAJ, M., FAUGHT, J. B. şi TERZIS, A., Can. J. Chem., 58, nr. 11, 1 iun. 1980, p. 1106—1110.

I.O.

Acilarea substraturilor aromatice cu cetene. Un exemplu al reactivităţii oxocationului vinil. Acilarea substraturilor aromatice cu cetene implică reactivitatea speciilor similare cu cationi vinil. Stabilizarea prin rezonanţă a complecşilor cetenă-clorură de aluminiu pare să micşoreze reactibilitatea acestor complecşi faţă de cationii vinil corespunzători. Efectul izotopic cinetic al reacţiei între dimetilcetenă şi benzen este de 1,06. Acesta este compatibil cu existenţa

cationilor vinilici dar incompatibil cu o acilare prin intermediul agenţilor electrofili, de tipul CH_3COBF_4. Specificitatea substratului s-a determinat pornind de la valorile *k* toluen/ *k* benzen. Aceasta a fost de 47,2 pentru dimetilcetenă şi de 173,7 pentru difenilcetenă. A putut fi izolat complexul cetenă-clorură de aluminiu.

FOUNTAIN, K. R., HEINZE, P., SHERWOOD, M., MADDEX, D. şi GERHARDT, G., Can. J. Chem., 58, nr. 12, 15 iun. 1980, p. 1198—1205.

I.O.

Reacţii de adiţie nucleofilă la cetone. O metodă directă, simplă şi precisă pentru măsurarea vitezelor de formare şi de descompunere a combinaţiilor bisulfitice. Se descrie o metodă care permite determinarea, într-o singură experienţă, a constantelor vitezelor de reacţie pentru formarea şi descompunerea compuşilor de adiţie bisulfitici. Metoda constă în studiul direct al reacţiei de adiţie efectuată prin adăugarea unei cantităţi adecvate de cetonă la o soluţie concentrată de bisulfit de sodiu şi în continuare, urmărirea dispariţiei cetonei, pe cale spectrofotometrică UV. Apoi combinaţia bisulfitică se supune descompunerii, eliberînd cetona, care se urmăreşte, de asemenea, prin spectrofotometrie UV şi bisulfitul de sodiu. Se prezintă metoda, partea experimentală şi rezultatele obţinute în cazul cetonelor: 2-norbornanonă, metil-l-norbornanonă — 2,3,3,5-trimetilciclohexanonă, ciclohexanonă şi 2,2,6,6—d_4-ciclohexanonă.

BOYER, B., LAMATY, G. şi ROQUE, J. P., Can. J. Chem., 58, nr. 12, 15 iun. 1980, p. 1168—1171.

I.O.

Mecanismul oxidării acetalilor cu ozon. 1. Stoichiometria, ordinul de reacţie, efectele de solvent şi ale substituenţilor. S-a efectuat un studiu sistematic privind reacţia dintre ozon şi acetali, cu formarea acetalilor hidrotrioxizi. Stoichiometria este de 1:1, iar ordinul de reacţie este 1, în raport cu fiecare dintre reactanţi. Efectele substituenţilor, măsurate într-o mare varietate de condiţii experimentale şi sisteme, sînt mici. De asemenea, polaritatea solvenţilor are un mic efect asupra vitezei de reacţie. Aceste constatări argumentează un mecanism de reacţie prin inserţia 1,3-dipolară a ozonului în legătură C—H a funcţiunii acetal.

TAILLEFER, R. J., THOMAS, S. E. şi NADEAU, Y., Can. J. Chem., 58, nr. 11, 1 iun. 1980, p. 1138—1143.

I.O.

Oxidarea electrochimică a anionilor acizilor carboxilici în prezenţa unor olefine mono- şi disubstituite. S-au efectuat oxidările sărurilor de sodiu ale acizilor acetic, propionic şi izovaleric în prezenţa unor compuşi etilenici cu substituenţi atrăgători de electroni. Rezultatele au arătat că, în anumite condiţii de experimentare, radicalii generaţi atacă dubla legătură, formînd în principal produse 1,2—dialchilate. S-au separat stereoizomerii şi unii dintre ei s-au identificat, prin proprietăţi fizice.

CHAMPAGNE, P. J. şi RENAUD, R. N., Can. J. Chem., 58, nr. 11, 1 iun. 1980, p. 1101—1105.

I.O.

Derivaţi guanidinaţi ai lisozimei. S-au preparat o serie de derivaţi ai lisozimei prin reacţia *o*-metil-izoureei cu grupele ε — amino ale radicalilor lisinici. Controlînd timpul, *p*H-ul, temperatura şi concentraţia reactivului, a fost posibil să se izoleze derivaţi cu grade de substituţie parţiale sau totale. Toţi derivaţii au păstrat activitate egală în privinţa acţiunii enzimatice, în comparaţie cu lisozima iniţială. Condiţiile experimentale descrise pentru reacţia de guanidinare permit utilizarea ei mai largă, în scopuri speciale, în chimia proteinelor.

BRUZZESE, T. şi CAMBIERI, M., Boll. Chim. Farm., 119, nr. 5, mai 1980, p. 303—308.

A.W.

Steroide fluorurate. 2. Derivaţi polihalogenaţi. Adiţia Br-F la steroidele 3-acetoxi-5,6-nesaturate a furnizat 5 α-bromo-6β-fluoro-derivaţi, drept componente principale şi 5α-fluoro-6β-bromo- şi 5β-fluoro-6β-bromo-izomerii mai puţin favorizaţi din punct de vedere steric, ca produse secundare. Nu s-a observat formarea celui de al patrulea izomer *trans*, posibil teoretic, al 5β-bromo-6α-fluoro-derivatului. Eliminarea HBr din steroidele de tipul 5α-bromo-6β-fluoro-derivaţilor a putut fi realizată numai după oxidarea grupei 3-hidroxilice la o grupă oxo. Grupa 3-hidroxilică din unii derivaţi nu a putut fi înlocuită prin fluor cu FAR, avînd loc eliminare de apă cu formarea derivaţilor 2,3-nesaturaţi. Aceeaşi reacţie a fost observată în cazul 5α-fluoro-derivaţilor, care s-au obţinut prin adiţia HF la steroide 5,6-nesaturate. Adiţia de HF sau Br-F la steroidele 3 -fluoro-5,6-nesaturate a dus la derivaţi polihalogenaţi. Într-un singur caz s-a observat şi migrarea grupei Me-19 de la C-10 la C-5. Eliminarea HBr din 3β, 6β-difluoro-5 α bromoprognan-26-onă s-a putut realiza prin tratare cu o bază, dar a avut loc izomerizarea grupei 17-acetilice. Structura tuturor compuşilor, inclusiv stereochimia lor, a fost stabilită fără ambiguitate prin spectroscopie, utilizînd metode de spectroscopie IR ^1H şi ^{13}C-RMN

NÉDER, A., USKERT, A., MÉHESFALVI, Zs. şi KUSMANN, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, nr. 2, 1980, p. 123—140.

A.W.

Cetone sescviterpenoide cu interesante proprietăţi odorifice din uleiul de vetiveria din Insula Réunion. Uleiul de vetivere este uleiul eteric obţinut prin distilare cu vapori de apă din rădăcina ierbii vetiveria (Vetiveria zizanoides Stapf), o plantă care creşte în regiunile tropice şi subtropice. Studiul analitic al uleiului de vetivera prezintă dificultăţi din trei motive: uleiul are o compoziţie foarte complexă, conţinînd compuşi cu proprietăţi chimice şi fizice foarte apropiate; pînă în prezent s-au izolat din uleiul de vetivera aproximativ 60 compuşi sescviterpenici cu 15 atomi de carbon aparţinînd la nouă clase de structuri; compoziţia chimică este dependentă de provenienţa geografică. Problemele de separare şi izolare pot fi simplificate, delimitînd cercetarea pe anumite clase de compuşi. Astfel, prin intermediul aducţilor Girard, se pot separa cetonele şi aldehidele iniţiale. În afară de cetonele sescviterpenice α-vetivon şi β-vetivon, mai de mult cunoscute, din fracţiunea carbonilică a uleiului de vetivera din Insula Réunion, autorul a izolat şi identificat alte trei cetone cu caracteristici odorifice interesante. Este vorba de compuşi sescviterpenoidici cu 12, respectiv 14 atomi de carbon. În articol se tratează izolarea, structura şi sinteza acestor substanţe mirositoare naturale şi se arată modul cum ele pot servi ca modele structurale pentru substanţe odorifice sintetice.

MAURER, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106, nr. 13, 14 aug. 1980, p. 347—349.

A.W.

Studii asupra terpenoidelor policiclice: metilarea angulară a sistemelor ciclice condensate. Introducerea stereospecifică a unei grupe metilice în poziţia angulară a sistemelor policiclice este o metodă larg folosită pentru sinteza produselor naturale asemănătoare terpenelor. De mult timp, în chimia organică se elaborează metode noi şi ingenioase de metilare stereospecifică angulară pentru sinteza totală, stereospecifică, a terpenelor. Lucrarea prezintă în detaliu unele din metodele cele mai recente.

BANERJEE, A. K., J. Scient. Ind. Res., 39, nr. 3, mart. 1980, p. 156—161.

I.R.

Factorii care influenţează solidificarea oligomerului epoxidic cu laccol. S-au studiat factorii care influenţează reacţia de solidificare a oligomerului epoxidic cu laccol (extract din lacul vietnamez Rhus succedanea), natura şi concentraţia catalizatorilor, raportul molar dintre răşină şi laccol, temperatura şi durata reacţiei. Sînt prezentate de asemenea şi proprietăţile fizico-mecanice ale produsului în formă de lac şi ale adezivului.

TRẦN VINH DIỆU şi LÊ PHÁI, Tap Chi Hóa Hoc, (Vietnam) 18, nr. 1 1980, p. 18—21.

A.W.

Noi căi de obţinere a polimerilor hidrosolubili. În ultimul timp au căpătat o importanţă practică mărită polimerii hidrosolubili, utilizaţi drept coagulanţi, floculanţi, agenţi de flotaţie ş.a. Autorii au cercetat tehnologia de obţinere a unor astfel de polimeri prin sulfonitrurarea

copolimerului stiren-acrilonitril şi au determinat caracteristicile produselor sintetizate. S-au stabilit corelaţiile dintre conţinutul de sulf şi azot al polimerului şi cantitatea de agent de modificare adăugată şi a fost dedusă ecuaţia care descrie această dependenţă în funcţie de durata procesului. S-au obţinut produse cu caracteristici de floculant optime, prin sulfonarea copolimerului stiren-acrilonitril, timp de 12 ore, în prezenţa a 1,25 moli H_2SO_4 în masa de reacţie.

PIPEVA, P., VERAŞ, H. şi MLADENOV, I., Himia Industria (R.P.B.), nr. 7, iul. 1980, p. 314—315.

G.G.

INGINERIE CHIMICĂ

Aerarea unor lichide cu viscozitate mai mare. Aerarea unor lichide cu viscozitate mai mare şi a unor lichide cu comportare nenewtoniană este o problemă a tehnicii fermentării. Cu creşterea însemnătăţii acestei ramuri industriale se intensifică cerinţele referitoare la date de proiectare pentru aparate adecvate pentru aerarea unor asemenea lichide. În articol se discută capacitatea de amestecare şi transportul de masă în agitatoare şi coloane cu bule, în cazul unor soluţii apoase de glucoză şi de glicerină, ca exemple de lichide cu viscozitate mai mare, şi a unor soluţii apoase de carboximetilceluloză (CMC) şi de poliacrilamidă (PAA), ca exemple de lichide cu comportare nenewtoniană. Rezultatele cercetărilor, stabilite pe bază de date publicate în literatură şi de studii proprii, sînt prezentate în lumina teoriei similitudinii. Pentru a reprezenta valorile k_La a fost introdusă o viscozitate reprezentativă, pentru lichidele nenewtoniene, atît pentru agitatoare cît şi pentru coloanele cu bule. Pentru unele sisteme şi domenii de funcţionare sînt indicate date de proiectare şi criterii de dimensionare. Pe baza datelor de proiectare s-a făcut o comparaţie între agitatoare şi coloane cu bule. Sînt prezentate indicaţii cu privire la alegerea şi proiectarea unor aparate de aerare.

HENZLER. H. J., Chem. Ing. Techn., 52, nr. 8, aug. 1980, p. 634—652.

E.B.

Dispersarea într-un sistem lichid format din două faze. La amestecarea a două lichide nemiscibile între ele este de mare importanţă cunoaşterea corelaţiei între proprietăţile materiale ale celor două lichide, ale condiţiilor de agitare şi a geometriei aparatului, pe de o parte, şi o suprafeţei de separare a fazelor, pe de altă parte. Pentru proiectarea unor agitatoare de dispersare mai interesează şi alte indicaţii, ca de exemplu cu privire la necesarul de putere al amestecătorului folosit, turaţia minimă pentru o dispersare completă, posibilităţile unei inversări de faze şi în final indicaţii cu privire la comportarea la trecerea la scară industrială („scale-up"), Articolul dă o privire de ansamblu asupra rezultatelor publicate referitoare la aceste aspecte.

MERSMANN, A. şi GROSSMANN, H., Chem. Ing. Tech., 52, nr. 8, aug. 1980, p. 621—628.

E.B.

Rezolvarea problemelor de distilare. 10. O altă cale în cazul absorbţiei cu reacţie chimică. Se prezintă şi se aplică metoda Newton-Raphson pentru rezolvarea problemelor de separare în situaţiile în care în coloana de separare cu loc una sau mai multe reacţii chimice. Metoda Newton-Raphson se aplică aici pentru coloane de absorbţie cu reacţie chimică, prin folosirea ecuaţiilor de bilanţuri masice şi de entalpie. Se aleg variabilele independente, se explicitează ecuaţiile Newton-Raphson şi se descriu două procedee de rezolvare. Se prezintă rezultatele obţinute în cazul absorbţiei dioxidului de carbon (4%), dintr-un flux de metan (96%), cu soluţie de monoetanolamină în apă.

MOMMESSIN, P. E., BENTZEN, G. W. şi HOLLAND, C. D., Hydrocarbon Process., 59, nr. 7, iul. 1980, p. 144—148.

I.O.

Posibilităţi de economisirea de energie la distilare. 1. Privire de ansamblu şi valorificarea energetică a vaporilor fracţiunii de cap prin diferite presiuni în coloană. În întreprinderile industriei chimice şi ale altor ramuri industriale înrudite se foloseşte de multe ori peste 60% din aburul necesar producţiei numai pentru distilarea, respectiv concentrarea soluţiilor. Ca urmare, economisirea de energie la distilare este o sarcină deosebit de importantă, mai ales pentru următorii ani. Unul din cele mai importante puncte de plecare pentru economisirea de energie la distilare este scăderea ireversibilităţilor. Acestea apar mai ales datorită diferenţelor de concentraţii în coloană, diferenţelor de temperatură la adăugarea entalpiei de vaporizare în evaporator sau prin îndepărtarea entalpiei de condensare în condensator, îndepărtarea entalpiei de condensare cu ajutorul aerului sau apei la procese de distilare peste temperatura ambiantă, fără ca această energie să fie valorificată. O posibilitate esenţială pentru economisirea de energie o reprezintă valorificarea entalpiei de condensare a vaporilor fracţiunii de cap. Distilarea unor amestecuri binare cu dublă valorificare a energiei este discutată pe baza a două exemple caracteristice: metanol-apă şi propenă-propan. O valorificare parţială de energie a vaporilor fracţiunii de cap, la distilarea unor amestecuri multicomponente, se poate realiza prin alegerea diferitelor presiuni în coloană. Astfel, în numeroase cazuri a fost posibil, la distilarea unor amestecuri, să se realizeze o economisire de 25—40% din energie prin combinarea unor coloane cu diferite presiuni.

WEISS, S., Chem. Tech. (Leipzig), 32, nr. 9, sept. 1980, p. 448—451.

E.B.

Economisirea cu ajutorul separării prin difuziune prin membrane de energie. Separarea gazelor folosind membrane semipermeabile este o tehnică eficientă în reducerea consumului de energie. Aplicaţiile recente ale acestui proces se referă la recuperarea hidrogenului din: gazele de purje de la sinteza amoniacului, din gazele sărace în hidrogen provenite din procesele de prelucrare a ţiţeiului (hidrocracare), din gazele de la procesele de conversie a cărbunilor, Se prezintă schiţa unui modul de separare de tip PRISM şi se descrie modul de operare. În afara energiei necesară pentru a creea o diferenţă acceptabilă de presiune parţială de o parte şi de alta a membranei, nu este necesar un alt aport de energie din exterior.

KNIERIEM, J., H., Hydrocarbon Process., 59, nr. 7, iul. 1980, p. 65—67.

I.O.

Cu privire la determinarea pierderii de presiune la transportul hidraulic al unor amestecuri heterogene solid-lichid prin conducte. În literatura de specialitate sînt indicate diferite ecuaţii pentru calcularea pierderilor de presiune la transportul unor amestecuri heterogene prin conducte. Ele au fost stabilite pe baza unor cercetări empirice şi semiempirice şi au numai un domeniu limitat de valabilitate, rezultat din condiţiile modelului teoretic respectiv şi din condiţiile cercetărilor experimentale respective. Dacă se porneşte, însă, de la considerentul că la o viteză minimă de transport pentru un transport stabil — adică viteza critică — există un punct de transport optim al instalaţiei de transport pentru problema de transport dată, precum şi un maxim al pierderii de presiune cauzate de solid, atunci, prin valorificarea acestor dependenţe, se poate mări valabilitatea determinării pierderii de presiune în conducte, la transportul unor amestecuri heterogene. Starea de transport critică se determină prin forma de mişcare a solidului. Se indică o ecuaţie pentru calcularea pierderii de presiune în starea de transport critică, care se bazează pe date din literatură şi pe rezultatele unor cercetări ale autorilor.

RICHTER, HJ. şi SCHOLZ, G., Chem. Tech. (Leipzig), 32, nr. 9, sept. 1980, p. 454—457.

E.B

Determinarea temperaturilor de ieşire dintr-un schimbător de căldură. În exploatarea schimbătoarelor de căldură este deseori necesar să se cunoască variaţia temperaturilor de ieşire a fluidelor dintr-un schimbător de căldură, cînd se modifică una din temperaturile de intrare, în scopul îmbunătăţirii performanţei globale ale aparatelor. Anterior fusese propus un număr adimensional, DN, calculat în funcţie de temperaturile de intrare şi de ieşire ale fluidelor, care rămîne constant cînd se modifică temperatura de intrare a unuia dintre fluide. În această lucrare se arată că existenţa numărului DN poate fi dovedită analitic şi sînt subliniate limitele acestei metode.

KARANTH, N. G., Hydroc. Process., 59, nr. 9, sept. 1980, p. 262—263.

I.B.

Determinarea limitei de funcţionare stabilă a aparatelor cu umplutură mobilă. În vederea determinării limitei de funcţionare stabilă, care conferă siguranţă în exploatare, a aparatelor cu umplutură mobilă, se prezintă modelul matematic al procesului în strat fluidizat, în intervalul cuprins între vitezele critice de lucru (inferioară şi superioară). Se dau ecuaţiile pe baza cărora se poate determina domeniul de funcţionare a aparatului şi care se pot utiliza în proiectarea aparatelor de fluidizare cu umplutură mobilă.

BALABEKOV, O. S., J. Pricl. Him., 53, nr. 7, iul. 1980, p. 1553—1557.

E.B.

Creşterea eficienţei proceselor de desprăfuire umedă prin electrizarea prealabilă a aerosolilor. Cu toate că aparatele de desprăfuire umedă sînt, în general, caracterizate printr-o eficienţă ridicată, se ştie că în ele randamentul de reţinere a particulelor solide scade proporţional cu creşterea gradului de dispersie a acestora. În vederea obţinerii unei eficienţe şi mai mari a aparatelor de desprăfuire umedă, s-a cercetat posibilitatea îmbinării procesului de captare umedă cu cel de electrizare al particulelor. S-a constatat că prin combinarea acelor procese, se obţine o creştere importantă a eficienţei desprăfuirii. Se explică mecanismul noului proces de captare al prafurilor cercetat.

TARAT, E. I. şi VOLKIND, A. I., J. Pricl. Him., 53, nr. 7, iul. 1980, p. 1546—1548.

G.G.

Amorsarea proceselor de cristalizare cu ajutorul unei porţiuni de suspensie din cristalizarea anterioară. În cazul proceselor de cristalizare discontinuă cu amorsare, folosirea drept amorsă a cristalelor separate, din operaţia de cristalizare anterioară, prezintă anumite dezavantaje, deoarece dimensiunile cristalelor-amorsă sînt de la început similare cu ale celor care urmează să fie obţinute. Autorii propun un regim de cristalizare în care se foloseşte drept amorsă o parte din suspensia de la cristalizarea anterioară, care nu se evacuează total din cristalizor. A fost elaborată teoria procesului propus şi se dau ecuaţiile generale pentru determinarea parametrilor de lucru ai unui aparat de cristalizare cu suspensie reziduală de amorsare.

NYVLT, J. şi VEVERKA, F., Chem. Prům. 30(55), nr. 7, iul. 1980, p. 343—345.

G.G.

Proiectarea izolaţiilor aplicînd un program nou de calcul. Este prezentat un program pentru calculul automat în proiectarea optimă a izolaţiilor. Se arată modul în care operează programul şi datele care trebuie cunoscute pentru aplicarea eficientă a programului. În calcule sînt luate în consideraţie date tehnice, ca: grosimea straturilor de izolaţie, costul căldurii disipate, costul total, precum şi alte date economice. Programul este aplicat pentru soluţionarea unui exemplu concret.

MINER, J., Hydroc. Process., 59, nr. 7, iul. 1980, p. 83—88.

I.O.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Utilizarea aparatelor de fluidizare în trei faze în industria sodei. În ultimii ani, în ţările puternic industrializate, se remarcă tendinţa introducerii unor tehnologii mai intensive în procesul Solvay de producere a sodei calcinate, în special la fazele de contact dintre gaze şi lichide. Se prezintă posibilităţile moderne de intensificare a proceselor de transfer de masă şi de căldură în aparatele de fluidizare cu trei faze, în contracurent, în care contactul dintre gaze şi lichide se realizează în coloane de fluidizare cu umplutură solidă, polietajată, din materiale inerte. Pe baza experimentărilor efectuate la scară de laborator, pilot şi industrială, au fost stabilite punctele din fluxul tehnologic de producere a sodei calcinate în care aparatele de fluidizare sînt deosebit de eficiente, şi anume: absorbţia amoniacului în saramură; absorbţia NH_3 şi CO_2 rezidual; absorbţia CO_2 în soluţia amoniacală; absorbţia NH_3 din gazele de la calcinare; desorbţia CO_2 şi NH_3 din soluţia filtrată; regenerarea NH_3.

MLODZINSKI, B., WAŞOWSKI, T. şi MATUSZKIEWICH, A., Przem. Chem., 59, nr. 8, aug. 1980, p. 426—428.

Raţionalizarea tehnico-economică a producţiei de acid sulfuric — căi şi rezultate. 1. Evoluţia tehnică la procedeele convenţionale. Articolul de faţă reprezintă primul dintr-o serie de patru referate, următoarele fiind: Purificarea gazelor finale şi recircularea acidului sulfuric; Preţul de revenire al obţinerii acidului sulfuric concentrat; Compararea cheltuielilor la diferitele procedee. Prezentul referat începe printr-o trecere în revistă a surselor de materii prime prin prisma cererii şi a ofertei. Se discută apoi mărirea randamentului de transformare a SO_2 la cataliza normală prin modificarea parametrilor: presiune, temperatură, compoziţia gazelor şi masa de contact. În acest context se compară avantajele şi dezavantajele procedeelor care lucrează sub presiune şi contact dublu, respectiv simplu, se analizează efectele coborîrii temperaturii asupra absorbţiei şi conversiei SO_2 şi se menţionează cîteva din îmbunătăţirile aduse recent maselor de contact. Posibilităţile ameliorării economiei de energie sînt tratate sub următoarele aspecte: sisteme de schimb termic; valorificarea căldurii reziduale: utilizarea aburului; poziţia suflantei principale. Ultimul paragraf se ocupă de cîteva din perfecţionările aduse catalizei umede, referindu-se la absorbţia la cald realizată consecutiv printr-o absorbţie în două trepte (avantaje şi dezavantaje), precum şi la micşorarea concentraţiei minime a SO_2 pentru grupa de contact la sub 1% vol.

SCHULZE, J. şi RUPPERT, M., Chem. Ind., 103, (XXXII), nr. 9, 1980, p. 580—586.

A.W.

Obţinerea carbonatului de potasiu din sulfat de potasiu. Reacţia de conversie a sulfatului de potasiu cu fenoxid de calciu, în soluţie apoasă, are loc cu un randament de circa 86%, cu formare de fenoxid de potasiu şi a unui precipitat de sulfat de calciu, care se îndepărtează din soluţie prin filtrare. Autorii au studiat tehnologia optimă de îndepărtare din soluţie a sulfatului de calciu, a ionilor de calciu nereacţionaţi şi a sulfatului de potasiu. S-a stabilit că ionii de calciu se pot precipita sub formă de $CaCO_3$ prin carbonatare cu CO_2 sau prin tratarea soluţiei cu K_2CO_4. S-au stabilit condiţiile de cristalizare a K_2SO_4 nereacţionat şi au fost trasate curbele de solubilitate în sistemele $C_6H_5OK - K_2SO_4 - C_8H_5OH - H_2O$ şi $C_6H_5OK - K_2SO_4 - H_2O$.

KONECZNY, H., SZYMANSKI, K. şi KOTLARSKI, L., Przem. Chem., 59, nr. 8, aug. 1980, p. 453—454.

G.G.

Noi elemente în tehnologia de producere a trifluorurii de aluminiu din acid hexafluosilicic. Se descrie o nouă tehnologie de producere a AlF_3 bazată pe următoarele etape principale: reacţia controlată între H_2SiF_6 şi $Al(OH)_3$, cu formare de SiO_2 de granulaţie mare, uşor separabil; îndepărtarea P_2O_5 prin tratarea acidului hexafluosilicic

cu compuşi şi Fe^{+3}, cu precipitare de $FePO_4$; cristalizarea $AlF_3 .xH_2O$ ($x = 0,5 - 1$), prin încălzirea soluţiei de AlF_3 în autoclave, la 130—200°C; valorificarea soluţiei-mamă prin precipitarea din aceasta a $Al(OH)F_2.H_2O$, $NaAlF_4.H_2O$ sau $Na_5Al_3F_{14}$. Avantajele procedeului constau în: consumul redus de energie necesar pentru deshidratarea produsului intermediar; randamentul ridicat în produs finit (peste 90%); calitatea superioară a AlF_3 obţinute.

GROBELNY, F., Chemik (R.P.P.), 33, nr. 9, sept. 1980, p. 272—275.

G.G.

Studiul şi prepararea cimentului expandat impermeabil de sulfoaluminat de calciu. Cimentul expandat şi impermeabil de sulfoaluminat de calciu a fost preparat pornind de la un amestec de ciment Portland şi un minereu sintetic de sulfoaluminat de calciu ($3CaO.\ 3\ Al_2O_3.\ CaSO_4$) conţinut în proporţie de 5—10%. În cursul întăririi, sulfoaluminatul de calciu se hidratează, formînd hidrosulfoaluminat de calciu ($3\ CaO.Al_2O_3.\ 3CaSO_4.31H_2O$). cu creşterea volumului, conform reacţiei: $3CaO.3Al_2O_3.\ CaSO_4 + 8CaSO_4.\ 2H_2O + 6\ Ca(OH)_2 + 71H_2O \rightarrow 3(3CaO.\ Al_2O_3.\ 3CaSO_4.\ 31H_2O)$.

Cimentul rezultat are o dilatare optimă, o structură mai densă şi o impermeabilitate mai bună decît cimentul Portland de bază. Astfel, dilatarea liniară este de 0,5—1,25%, impermeabilitatea la apă creşte faţă de cea a cimentului Portland cu 30—120%, iar rezistenţa la comprimare cu 10—20%.

VO DINH LUÔNG, Vũ VIÉT TIN, NGUYÊN THANH CHUONG şi DINH HIÈN TRINH, Tap. Chi Hóa Hoc. (Vietnam), **18**, nr. 2, 1980 p. 10—14.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Utilizarea alcoolului izobutilic ca materie primă în industria chimică. Alcoolul izobutilic, care se obţin în cantităţi considerabile ca produs secundar în procesele de oxosinteză, are largi posibilităţi de valorificare în industria chimică. Astfel, izobutanolul poate înlocui cu succes *n*-butanolul în calitate de solvent în industria lacurilor şi vopselelor; se poate utiliza ca atare, sau sub formă de derivaţi, în producţia lichidelor hidraulice şi a lubrifianţilor; este un plastifiant eficient în producţia materialelor plastice: se utilizează de asemenea ca modificator pentru răşini sintetice, ca materie primă pentru obţinerea unor insecticide, erbicide şi dezinfectanţi, precum şi ca adaos pentru combustibilii lichizi.

KALEDOWSKA, M. şi NOWAKOWSKI, L., Chemik (R.P.P.), 33, nr. 7—8, iul.—aug. 1980, p. 288

G.G.

MEDICAMENTE

Influenţa variaţiilor în concentraţie şi în volumul de granulare ale gumei de seminţe de roşcove asupra proprietăţilor granulelor şi tabletelor. Guma de seminţe de roşcove este eficientă ca liant la concentraţii reduse, însă procentul de liant în lichidul ce trebuie granulat are o influenţă sensibilă asupra dezintegrării tabletelor. În lucrare s-a studiat influenţa variaţiilor de concentraţie, volum, viscozitate şi raport etanol-apă sau izopropanol-apă ale soluţiilor de gumă de seminţe de roşcove asupra proprietăţilor granulelor şi tabletelor de lactoză şi sulfadiazină. Granulometria, tăria, friabilitatea şi densitatea au fost măsurate şi folosite pentru caracterizarea granulelor preparate. Pentru evaluarea tabletelor preparate au fost folosite rezultatele determinărilor de uniformitate în greutate, grosime, tărie, friabilitate, raportul de comprimare şi timpul de dezintegrare. S-a lucrat cu amestecuri 8:2 de lactoză sau sulfadiazină cu amidon de porumb. Guma a fost sub formă de dispersii apoase şi etanolice sau izopropanolice. Din studiul efectuat reiese că proprietăţile mecanice ale granulelor şi tabletelor preparate cu liant de gumă de seminţe de roşcove sînt dependente de concentraţia şi volumul soluţiei de granulare. Dezintegrarea ambelor sisteme, adică a tabletelor solubile şi insolubile în apă, depinde de procentul şi structura moleculară a gumei de seminţe de roşcove. Adăugarea de etanol sau izopropanol de cantităţi de 8—16% greutate favorizează prepararea soluţiilor de granulare cu gumă de seminţe de roşcove.

GEORGAKOPOULES P. P. şi MALAMATARIS, E., Pharm. Ind. **42**, nr. 8, aug. 1980, p. 833—837.

E.B.

Influenţa structurii chimice a unor agenţi activi de suprafaţă neionici asupra hidrolizei alcaline a indometacinei. Într-un studiu precedent, autorul a stabilit că polisorbaţii în concentraţii de 2,5—10% reduc viteza de hidroliză a indometacinei. În prezentul studiu s-a determinat eficacitatea altor agenţi activi de suprafaţă neionici, cu structuri diferite, la întîrzierea descompunerii alcaline a medicamentului. Agenţii activi de suprafaţă folosiţi pentru studiu reprezintă compuşi care diferă în ceea ce priveşte partea hidrofobă şi cea hidrofilă din moleculă. S-a găsit că toţi agenţii activi de suprafaţă solubilizează indometacina în mod diferit. S-a stabilit o relaţie între capacitatea de solubilizare şi influenţa de stabilizare în cazul stearaţilor de polioxietilenă şi a esterilor acizilor graşi polioxietilenglicerilici. Gradul de stabilizare descreşte cu creşterea lungimii catenei polioxietilenice, dar este influenţat numai în mică măsură de modificarea părţii hidrofobe din molecula agentului activ de suprafaţă. Se discută localizarea indometacinei în „miezul" hidrocarbonat al micelelor şi „mantaua" polioxietilenică a stearaţilor de polioxietilenă. De asemenea se arată relaţia dintre locurile de solubilizare şi efectul de stabilizare.

KRASOWSKA, H., Pharm. Ind., **42**, nr. 8, aug. 1980, p. 852—854.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Pigmenţi pe bază de oxizi de fier. Se prezintă principalele caracteristici ale pigmenţilor pe bază de oxizi de fier, naturali şu sintetici. Se dau date cu privire la domeniile de utilizare, structura consumului şi evoluţia preţurilor pigmenţilor pe bază de oxid de fier pe plan mondial. În prezent, predomină utilizarea pigmenţilor de fier sintetici, care produc prin diferite procedee (descompunere termică; precipitare din soluţii; reducerea compuşilor organici cu fier metalic).

PELECHATA, E. şi SOKOLNICKA, I., Chemik (R.P.P.), 33, nr. 7—8 iul.—aug. 1980, p. 243—245.

G.G.

PETROCHIMIE

Cracarea izooctanului pe zeoliţi conţinînd cationi de lantan în cantităţi diferite. S-au studiat activitatea şi selectivitatea zeoliţilor conţinînd lantan, în reacţia de cracare a izooctanului, prin metoda catalitică de curgere prin capilare. S-a arătat că, activitatea stabilă şi selectivitatea zeoliţilor sînt influenţate considerabil prin conţinutul procentual de cationi de lantan schimbaţi. Rezultatele obţinute pot fi explicate pe baza presupunerii că, cationii de lantan au rolul de regulatori de centre acide şi de inhibitori ai formării de cocs.

TRÂN THANH PHUONG şi HO SI THOÁNG, Tap Chí Hóa Hoc (Vietnam), **18**, nr. 1, 1980 p. 1—4.

A.W.

Îmbunătăţirea operaţiei de demetanizare. În literatură există diferite scheme pentru separarea metanului din gazele de cracare ale instalaţiilor de fabricare a olefinelor. Astfel este recomandată o schemă de recuperare la presiune ridicată pentru cracarea fracţiunilor de petrol şi la presiune medie pentru cracarea amestecurilor de etan-propan. Însă în lucrările existente nu este prezentată influenţa diferiţilor parametri asupra operaţiei de demetanizare. De aceea autorii, pornind de la datele de operare ale unei instalaţii industriale de cracare a fracţiunilor de petrol pe o durată de un an, au căutat să stabilească o relaţie cantitativă între diferitele variabile ale procesului de demetanizare.

Scopul lucrării a fost stabilirea condițiilor de operare optime pentru obținerea unei recuperări maxime de metan și de hidrogen, în condițiile unui consum minim de energie și pentru minimizarea pierderilor de etilenă în gazele reziduale. Relațiile stabilite sînt reprezentate grafic, iar formulele de regresie vor fi publicate într-o lucrare viitoare.

HUANG, W. și CHOU, C. C., Hydroc. Process, **59**, nr. 9, sept. 1980, p. 223—227.

I.B.

Obținerea de materii prime petrochimice din fracțiuni de motorină prin extracție cu solvenți. Sînt prezentate diagramele de solubilitate a unei fracțiuni distilate între 200 și 350°C cu diferiți solvenți (furfurol, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid și N-metilpirolidonă) în scopul obținerii unor materii prime pentru petrochimie prin extracție. Procesul de extracție a fost efectuat în laborator într-o coloană continuă de extracție de tip Scheibel de diametru 25 mm, lungime 1800 mm, termostatată, prevăzută cu 11 zone de amestecare și 12 zone de separare. Analizele pe grupe de hidrocarburi ale rafinatelor și ale extractelor au fost efectuate prin spectrometrie de masă după percolare cu silicagel. A fost subliniată eficiența economică a proceselor de extracție cu solvenți selectivi pentru pregătirea de materii prime petrochimice.

LEONI, A., SALVI, G. și CASALINI, A., Riv. dei Comb., 34, nr. 4—5, apr.—mai. 1980, p. 138—145.

I.B.

Noi căi pentru estimarea caracteristicilor fracțiunilor de uleiuri lubrifiante. Factorul de caracterizare permite exprimarea numerică a parafinicității relative a unei fracțiuni de ulei lubrifiant. Ecuațiile noi elaborate și prezentate în articol permit calculul factorului de caracterizare pe baza punctului de inflamare și a indicelui de refracție. Încercările de corelare sînt satisfăcătoare, în concordanță cu valorile care se obțin prin ecuațiile elaborate anterior, pe baza altor proprietăți fizice: densitate și viscozitate, densitate și punct de inflamare, densitate și punct de anilină.

WOODLE, R. A., Hydroc. Process., **59**, nr. 7, iul. 1980, p. 171—173.

I.O.

COROZIUNE

Cu privire la proprietățile de protecție ale unor pigmenți și vopsele. Scopul studiului efectuat de autori a fost obținerea de informații cu privire la acțiunea inhibitoare a unor extracte apoase de pigmenți și pelicule de vopsele pe oțel precum și verificarea metodelor electrochimice pentru evaluarea acestei acțiuni. Ca metode electrochimice s-au aplicat polarizarea anodică (10 $\mu A/cm^2$) a oțelului și măsurători de polarizabilitate. S-a stabilit că suspensii apoase de vopsele, la polarizare cu un curent continuu, deplasează potențialul oțelului la peste 400 mV, adică în domeniul pasivizării fierului la domeniul de *p*H dat. Pierderile de coroziune la oțel, stabilite pe cale gravimetrică și prin metodele electrochimice, dau informațiile căutate cu privire la proprietățile extractelor apoase de pigmenți și vopsele. Astfel, s-a remarcat influența nefavorabilă a ionilor sulfat în galbenul de zinc. Extractele de vopsele care conțin Fe_2O_3 au o comportare neinhibitoare întrucît oxidul de fier nu poate neutraliza total pelicula de vopsea. Caracterul inhibitor al miniului și ortoplumbatului de calciu domină în lianți reactivi, în comparație cu alți pigmenți. Acești pigmenți au însă un caracter neinhibitor în lianți, nereactivi. Fosfatul de zinc în lianți reactivi manifestă proprietăți similare galbenului de zinc. În cazul molibdatului de zinc, molibdatului de zinc și calciu și a silicocromatului de plumb, combinarea metodelor electrochimice și a procedeului de împlîntare cu determinarea pe cale gravimetrică a pierderilor de oțel nu a condus la rezultate concludente.

SVOBODA, M., KUBATOVÁ, KNÁPEK, B. și PRAŽÁK, M., Farbe Lack, **86**, nr. 9, sept. 1980, p. 780—783.

E.B.

Grunduri pe bază de pulbere de zinc cu înaltă conductibilitate electrică. Pentru protecția catodică contra coroziunii, de lungă durată, a oțelului și fierului se aplică straturi de zinc metalic. Procedeele curente pentru acest scop sînt, de exemplu, zincarea pe cale ignee, zincarea prin pulverizare, zincarea pe cale galvanică și șerardizarea. Pentru cazurile în care aceste procedee nu pot fi aplicate se recurge la grunduirea cu pulbere de zinc. Grundurile de pulbere de zinc convenționale conțin de regulă 85—95% greutate pulbere de zinc în peliculă uscată. În articol se prezintă și se discută grundurile din pulbere de zinc cu mare conductibilitate electrică, cu un conținut cu mult mai mic de pulbere de zinc (50—60%). Datorită conținutului ridicat de liant, asemenea grunduri prezintă proprietățile mecanice bune ale grundurilor cu conținut scăzut de pulbere de zinc convenționale. Totodată au acțiunea catodică bună a grundurilor cu conținut ridicat de pulbere de zinc convenționale. Deci ocupă o poziție intermediară între zincare și grunduri cu pulbere de zinc convenționale. De însemnătate mai este consumul mai redus de pulbere de zinc în comparație cu grundurile cu pulbere de zinc convenționale. Se menționează că, în comparație cu rășinile epoxidice, există alți lianți ce se usucă la aer care manifestă rezultate mai bune în ceea ce privește comportarea mai îndelungată la coroziune.

HENNING, H. J., Farbe Lack, **86**, nr. 9, sept. 1980, p. 798—804.

E.B.

Parametri tehnici pentru evaluarea influenței clorurilor asupra agresivității solurilor. Agresivitatea unor modele de soluri față de oțelul de construcție nealiat a fost determinată în cursul unui program de expunere de 2,5 ani. Modelele de soluri au fost preparate prin adăugare de soluții de NaCl și Na_2SO_4, de diferite concentrații, la un prundiș cu granulație fină. Rezultatele arată că agresivitatea solurilor cu cloruri față de oțelul de construcție St-38 este considerabil mai mare decît cea a solurilor cu sulfat, la aceeași rezistență electrică specifică a solului, atunci cînd solurile sînt supuse unor umeziri și uscări alternante. De aceea, nu este suficient să se caracterizeze conținutul de săruri al unui sol numai prin măsurarea rezistenței solului. În cazul depășirii unei valori limită, în afară de rezistența solului mai trebuie indicat și conținutul de cloruri. Pe baza rezultatelor experimentale se propune o evaluare corespunzătoare a conținutului de cloruri, în vederea clasificării solurilor după grade de corosivitate și astfel, pentru alegerea protecției anticorosive a instalațiilor metalice îngropate.

RAMMELT, U. și GRESSMANN, R., Korrosion, **11**, nr. 5, 1980, p. 223—232.

A.W

PROTECȚIA MUNCII

Aspecte de tehnica securității la proiectarea și construirea de instalații chimice. Considerații de tehnica securității încep deja la prima fază de proiectare a unui proiect. Ele sînt strîns legate de tehnica procedeului și economicitatea unui proces. Premise pentru realizarea unei instalații sigure sînt: o documentare sigură, legi și prescripții practicabile și o prelucrare sistematică de către specialiști competenți la proiectarea și desfășurarea unui proiect. Pentru stabilirea conceptului finit al tehnicii procesului și instalației sînt necesare informații cu privire la: desfășurarea tuturor reacțiilor, cunoașterea tuturor substanțelor care intervin (materii prime, produse intermediare, produse secundare, compuși finali), toate caracteristicile fizice și chimice ale substanțelor și alte date relevante (de exemplu condițiile climaterice), ingineria procesului ales. În timpul acestui stadiu trebuie să se țină seamă de aspectele însemnate pentru securitate în diferite condiții de operații. În etapa următoare, de proiectare în detaliu și de desfășurare a proiectului, sînt stabilite criteriile de tehnica securității pentru componentele individuale, toate componentele împreună, măsurarea, reglarea și dirijarea relevante din punct de vedere al securității, instalațiile secundare pentru securitate, preluarea, încercarea și

funcţionarea ulterioară a instalaţiei, cu verificările, intervalurile de verificare, prescripţiile de funcţionare etc, necesare. În timpul fazei de construcţie şi asamblare este urmărită şi verificată executarea conceptului stabilit cu privire la securitate.

KAMMANN, O., Chem. Ing. Tech., 52, nr. 8, aug. 1980, p. 635—638.

E.B.

Acceptarea şi supravegherea instalaţiilor. Pentru instalaţiile care funcţionează în industria chimică din R.F.G. există un sistem vast de legi, dispoziţii, reglementări tehnice şi directive. Acceptarea şi supravegherea instalaţiilor sînt explicate în articol pe exemplul unei autoclave. Se arată că verificările unei instalaţii sînt efectuate corespunzător numai atunci cînd concepţiile necesare au fost stabilite în faza de proiectarea şi construcţia instalaţiei, stabilindu-se totodată şi documentarea respectivă. Pentru aceasta trebuie să se ţină seamă de componentele individuale precum şi de incorporarea lor în instalaţie. Înaintea testelor de acceptare trebuie verificate consideraţiile de tehnica securităţii, iar la supravegherea, la intervale regulate, a instalaţiei trebuie să se stabilească dacă nivelul de securitate este respectat. Pe lîngă testele stabilite prin reglementări pentru instalaţiile care trebuie supravegheate, de multe ori se mai cer teste suplimentare care să stabilească posibilitatea de funcţionare a instalaţiei. După tipul şi volumul lor, aceste teste suplimentare depind de tipul instalaţiei şi de solicitările de funcţionare. Rezultatele acestor teste au de asemenea importanţă pentru securitatea instalaţiei.

GREIN, W. şi BRAUBACH, H. O., Chem. Ing. Tech., 52, nr. 8, aug. 1980, p. 639—642.

E.B.

DIVERSE

Stadiul conversiei cărbunilor. Deşi cărbunele este sursa de energie cea mai viabilă, există puţine instalaţii în stadiul comercial, pentru conversia acestuia. Se prezintă stadiul actual al tehnologiei privind conversia cărbunilor. Cea mai extinsă întrebuinţare actuală a cărbunilor este pentru producerea de energie calorică, prin combustie. În vederea substituirii ţiţeiului, cărbunii sînt prelucraţi pentru a fi transformaţi în produse lichide sau în gaze. „Lichefierea" cărbunilor se poate realiza direct şi indirect. Lichefierea indirectă se aplică industrial în instalaţia Sasol din Africa de Sud, prin procedeul Fischer-Tropsch. Iniţial se obţine din cărbune gaz de sinteză, din care se produce benzină sintetică (Fischer-Tropsch),), metanol şi benzină -M (benzină din metanol). Lichefierea directă se poate realiza prin procedeele: Solvent Refined, Coal, Exxon Donar Solvent şi H-Coal, pentru care sînt prezentate unele detalii. Gazificarea cărbunilor urmăreşte obţinerea din cărbuni a gazului cu putere calorifică medie sau a gazului de sinteză. Sînt expuse stadiile acestor tehnologii (realizare industrială şi instalaţii pilot) în următoarele ţări: Africa de Sud, R.F.G., Anglia, Scoţia, Olanda, Statele Unite.

STERBENZ, P., Hydroc. Process., 59, nr. 7, iul. 1980, p. 68—72.

I.B.

Prelucrarea cărbunilor întrebuinţînd energie nucleară. Există două posibilităţi tehnologice de a obţine carburanţi lichizi din cărbuni: producerea pe cale directă şi sinteza lor din gazul de sinteză,fabricat într-o primă etapă din cărbuni. Se poate aplica şi o combinaţie a acestor două procese. Un asemenea proces global poate fi în mare măsură îmbunătăţit, prin întrebuinţarea energiei nucleare la electroliza apei pentru a produce oxigen (necesar oxidării cărbunilor la CO) şi hidrogen, pentru mărirea randamentelor în combustibili lichizi din cărbuni. Sînt analizate, sub aspect tehnologic şi economic, diferite scheme de obţinere a combustibililor lichizi din cărbuni, energia nucleară consumîndu-se la electroliza apei, după transformarea ei în energie electrică.

WOJCIECHOWSKI, B. W., Hydroc. Process., 59, nr. 7, iul. 1980, p. 153—159.

I.O.

Perspective ale gazificării combustibililor grei. Sînt discutate perspectivele aplicării proceselor de gazificare în viitor, luînd în considerare atît industria de gaze pentru consum menager, cît şi procesele de gazificare a combustibililor grei, cărbuni şi uleiuri reziduale. După o prezentare succintă a principiilor de bază ale producerii de gaze, a scopului şi a limitaţiilor diferitelor procese, sînt descrise în detaliu metodele cele mai moderne de gazificare a cărbunilor şi a uleiurilor. Sînt subliniate caracteristicile evolutive ale unor procese şi se fac referiri la tehnicile care ar putea fi folosite pe termen lung pentru gazificarea cărbunilor, apelîndu-se eventual şi la sprijinul energiei nucleare.

HODRIEN, R. C. şi STROUD, H. J. F., Gas Eng. Manag., 20, nr. 7—8, iul.—aug., 1980, p. 281—295.

I.B.

Depozitarea subterană a gazelor naturale. Depozitarea subterană a gazelor naturale manifestă o importanţă crescîndă în R.F.G., asociată cu mărirea dependenţei provenienţei gazelor naturale din import şi cu calitatea acestora. Examinarea amplasărilor acestor depozite subterane este analizată ţinînd seama de diferite criterii şi în conexiune cu prevederile autorităţilor care răspund de minierit. Se expun unele aspecte în legătură cu depozitarea subterană în regiunea Niedersachsen, aspecte care se referă la siguranţa operaţiunilor, siguranţa publică şi protecţia mediului.

FÜRER, G., Erdöel-Erdgas-Z., 96, nr. 6, iun. 1980, p. 218—226.

I.O.

Experienţa în operarea şi economia depozitării subterane a gazelor naturale la presiune ridicată, în cavităţi saline. Una dintre societăţile de distribuţie a gazelor naturale în R.F.G. a început construcţia instalaţiilor pentru depozitarea subterană a gazelor naturale, la presiune ridicată, în anul 1972. Astfel, patru cavităţi saline au folosit la depozitarea gazelor, din anul 1975. În articol se prezintă o descriere succintă a metodei de stocare şi depăşirea dificultăţilor ivite în exploatarea în acest scop a unor cavităţi saline.

PETERSEN, H., Erdöel-Erdgas-Z., 96, nr. 6, iun. 1980, p. 226—235.

I.O.

Energia mărilor. Au fost efectuate numeroase cercetări pentru folosirea mărilor ca sursă de energie, însă dificultăţile de ordin practic sau economic au fost prea mari pentru realizarea lor. Sînt discutate diferitele posibilităţi de folosire a energiei mărilor, cum ar fi energia valurilor, folosirea curenţilor marini, utilizarea diferenţelor de temperatură dintre straturile calde şi reci ale mărilor tropicale, producerea de energie datorită salinităţii bazată pe fenomenul de osmoză, obţinerea de energie datorită mareelor. Se subliniază progresele realizate în ultima perioadă în diferite ţări şi se prezintă dificultăţile tehnice nerezolvate încă în stadiul actual.

STOCK, F., Petrol. Econ., 47, nr. 8—9, aug.—sept., 1980, p. 314—316.

I.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul IV. 77131 Bucureşti. CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul VI, telefon 152580 sau 496580 int. 148; cont virament 30.14.603.01. BN R.S.R., filiala sectorului IV; Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, serviciul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
BOICIL FORTE® — antialgic, relaxant agent
COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
ETO® — eye ball general extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
STREVITAL® — major tuberculostatic factor
TROFOPAR® — liver protecting drug
ULCOSILVANIL® — product with a potent healing action of the gastro-duodenal ulcers
ULCOSTOP® — medicinal drug used for the treatment of the duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd.
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697

P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — Romania

a reliable business partner:

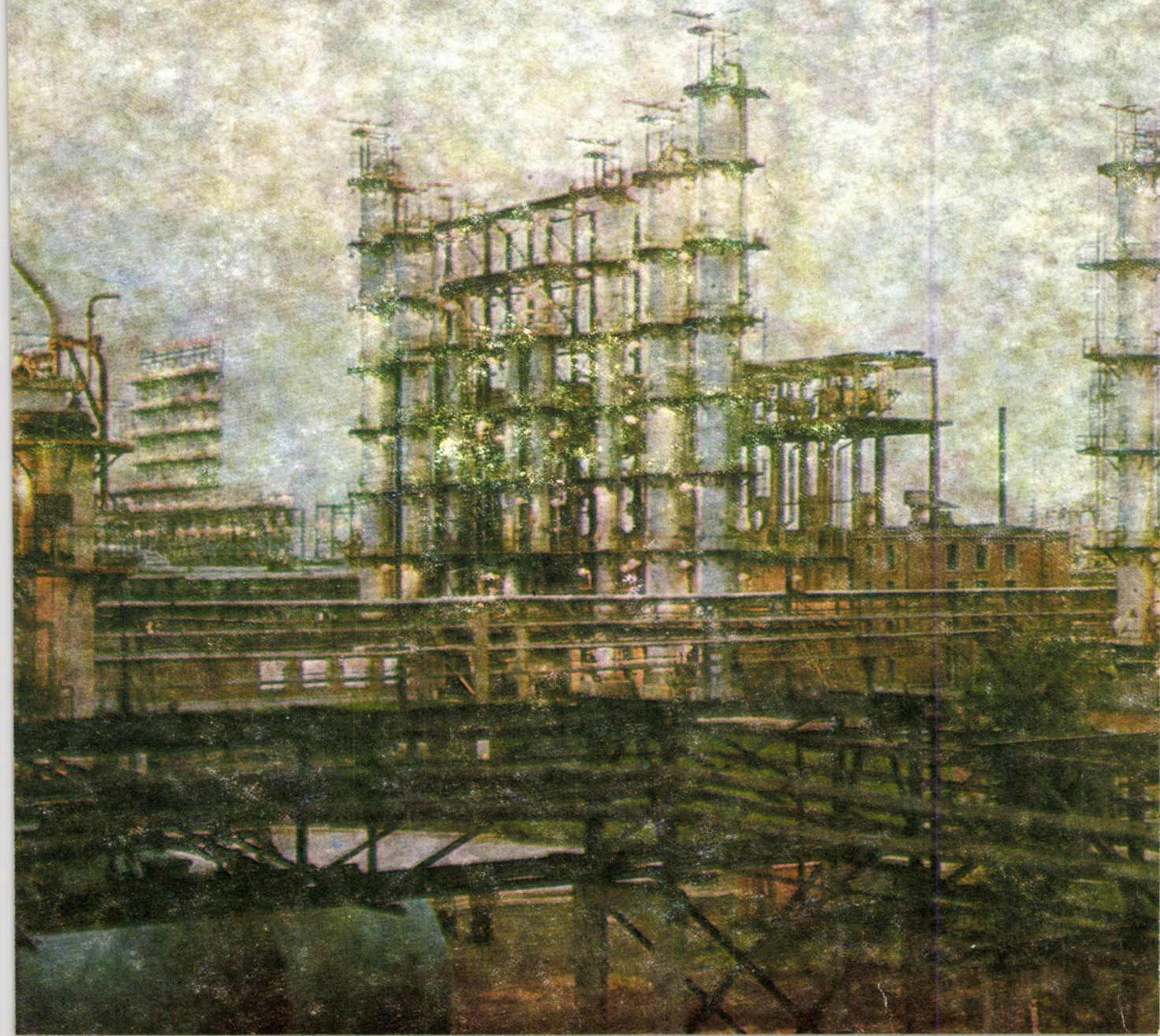
ROMANIAN CHEMISTRY

Ranks among the first countries in the world output of chemicals.

Exports chemicals to more than 100 countries.

The Romanian chemical industry is world – wide appreciated. Its foreign trade companies are:

CHIMIMPORTEXPORT • DANUBIANA



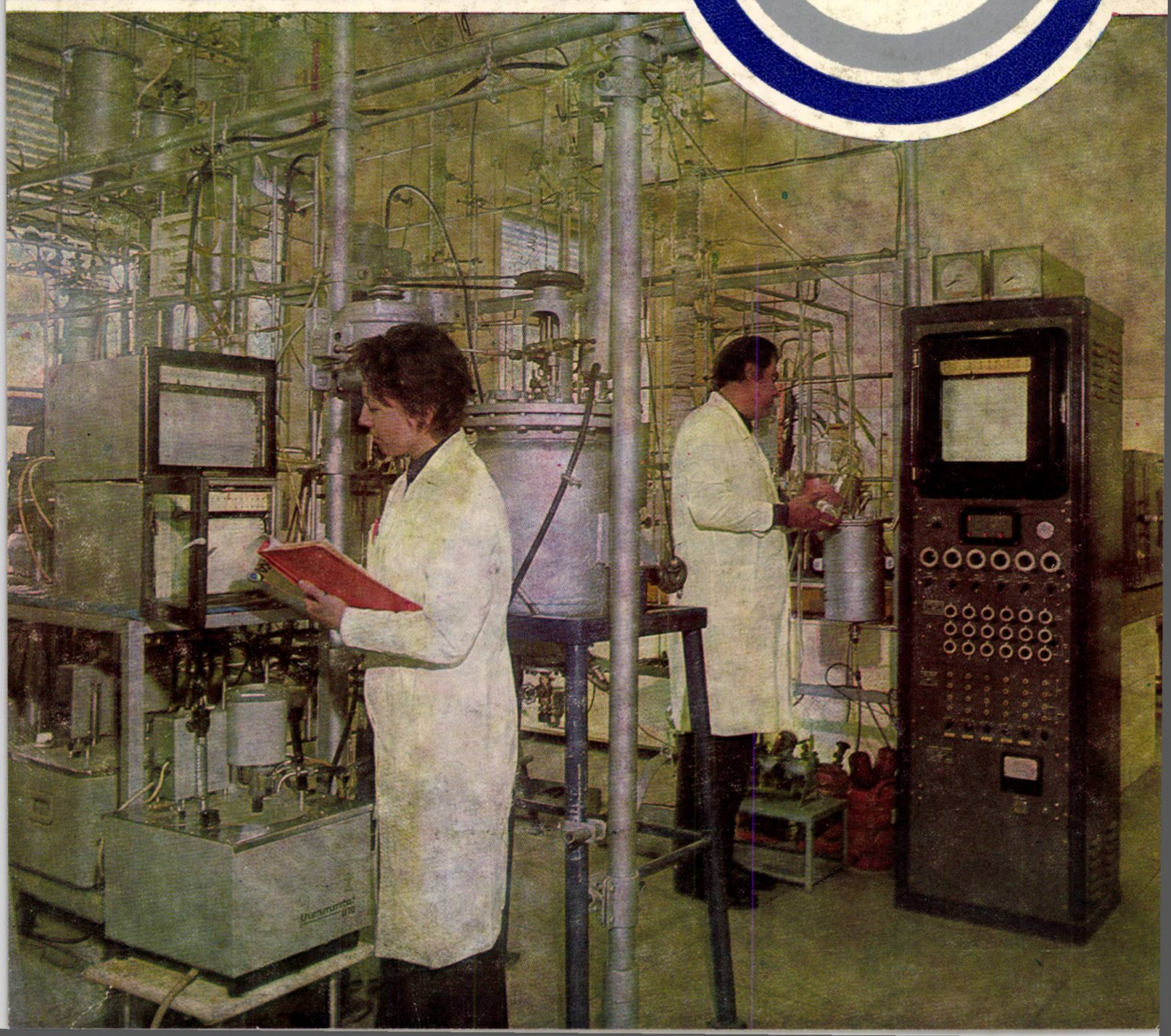
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

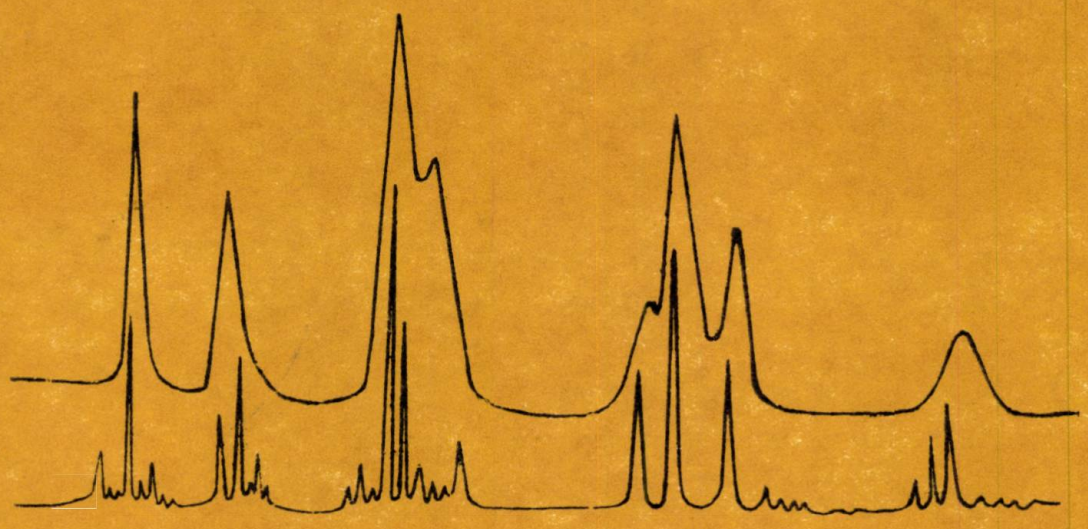
Februarie 1981
vol. 32 pag. 101—208
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (2) 101—208 (1981)

2



Coloanele capilare din sticlă pentru gaz cromatografie

(Glass-capillary for gas chromatography)



Asigură o mare eficienţă şi progres în analize

- eficacitate în separări
- durată redusă de analiză
- sensibilităţi sporite
- inerţie adsorbtivă
- stabilitate termică
- domenii numeroase de aplicare

Sînt realizate în lungimi de 20—50 metri cu fazele staţionare:

- CARBOWAX 20M
- SE 30
- SILAR 10C
- UCON LB 550X
- Alte faze staţionare la cerere

Informaţii şi comenzi pe adresa:

INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE
CENTRUL DE CHIMIE FIZICĂ
Splaiul Independenţei 202
BUCUREŞTI
Telefon: 495390

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Februarie 1981
vol. 32 pag. 101—208
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (2) 101—208 (1981)

2

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

Editorial 104

M. FLORESCU
Cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică și introducerea progresului tehnic în cincinalul revoluției tehnico-științifice 110

C. A. COCIAȘU, R. RUSSU, I. MUJA și G. GHEORGHE
Benzina din metanol. I. Realizarea procesului 114

GH. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU și P. POPEȚI
Considerații asupra condiționării detergenților la rece. III 122

L. FLORU, I. SEBE și L. POPOVICI
Noi posibilități de utilizare a 4-clor-2,5-dimetoxianilinei în sinteze de coloranți organici 126

S. CREȚU
Efecte sinergetice determinate de prezența unor activatori în soluțiile de săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu 130

S. DEMETRESCU și V. VLĂDUȚ
Modificarea conținutului de impurități al uraniului în cursul procesului de obținere a pieselor sinterizate de dioxid de uraniu 136

P. ONU și V. ABABI
Activitatea catalitică a unor zeoliți sintetici substituiți izomorf cu bor 142

A. TEODORU și I. NICOLAE
Aspecte ale reducerii consumului de energie în instalațiile de electroliză a NaCl 145

O. SMIGELSCHI, GH. I. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA și P. VASILESCU
Modelarea procesului de extracție solid — lichid. I. Echilibrul și cinetica de extracție 150

ȘT. IVĂȘCAN, V. FILIP și R.I. FILIP
Contribuții la studiul comportării la coroziune în medii de solvenți organici clorurați a unor materiale metalice. II 156

C. CONSTANTINESCU și C. CARANFIL
Dozarea spectofotometrică a reniului cu Astraphloxine G 160

I. MUNTEAN și R. POPESCU
Determinarea conținutului de grupe metilen din uleiurile minerale prin spectroscopie în I R 163

S. GOCAN și C. MĂRUȚOIU
Studiul influenței condițiilor de mediu asupra separării unor pesticide organo-clorurate prin cromatografia ascendentă pe strat subțire cu silicagel de înaltă eficiență 166

GH. SEMENESCU
Determinarea punctului de echivalență în tehnicile de titrare potențiometrică 170

A. PAVEL
Acțiunea distructivă a hidrogenului în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice. II 176

Scurte comunicări

A.G. MATEESCU, C. DOBOȘ și E. COMĂNESCU
Influența acidului fosforic din electrolitul de formare asupra performanțelor electrozilor pozitivi ai acumulatoarelor plumb—acid 185

V. CIMPU și D. FĂTU
Descompunera termică a combinațiilor complexe ale tiocianurii și clorurii de cupru (II) cu 10- [2- (dimetilaminopropil)] -fenotiazina 186

C. LITEANU, GH. RĂDULESCU, V. GOREA, M. MOISE și V. LITEANU
Determinarea titrimetrică pe bază de standard intern 188

I.I. PANOVICI și C. MANOLIU
Determinarea anhidridei maleice în anhidrida tetrahidroftalică prin spectrofotometrie în IR 189

L. FILIPESCU, M. MOCIOI și M. MUNTEANU
Izohidrele sistemului reciproc $Na^+ - NH_4^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ 190

S. MARCHIDAN, I. VARTIRES și N. D. TOTIR
Dozarea arsenului (V) în prezența Cu prin voltametrie de stripping anodic 192

● Cronică 109, 112, 113 ● Noutăți pe meridiane 193 ● Din țările socialiste 199 ● Documentare 200
Brevete 175, 198, 199 ● Recenzii 129, 135, 159, 165, 169

Coperta: Institutul de cercetări chimice — București. Laboratorul de elastomeri

CONTENTS

Editorial 104

M. FLORESCU
Scientific Research, Technological Development and Implementation of the Technical Progress in the Technical-Scientific Revolution Five Years Plan 110

C.A. COCIAȘU, R. RUSSU, I. MUJA, G. GHEORGHE
Gasoline out of Methanol. I 114

GH. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU, P. POPEȚI
Some Considerations on Cold Formulation of Detergents. III 122

L. FLORU, I. SEBE, L. POPOVICI
New Possibilities to Use 4-Chloro-2,5-Dimethoxyanilinein Syntheses of Organic Dyestuffs 126

S. CREȚU
Synergetic Effects Determined by the Presence of some Activators in Solutions of Alkylamidoalkyleneammonium Quaternary Salts 130

S. DEMETRESCU, V. VLĂDUȚ
Modification of Impurity Content of Uranium during the Production of Uranium Dioxide Sintered Pellets 136

P. ONU, V. ABABI
Catalytic Activity of some Synthetic Zeolites Isomorphously Substituted with Boron 142

A. TEODORU, I. NICOLAE
Aspects of Reducing Energy Consumptions in Electrolysis Plants in NaCl 145

O. SMIGELSCHI, GH. I. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA, P. VASILESCU
Modelling of Solid-Liquid Extraction Process. I. Extraction Equilibrium and Kinetics 150

ȘT. IVĂȘCAN, V. FILIP, R.I. FILIP
Contributions to the Study on Corrosion Behaviour of some Metallic Materials in Organic Chlorinated Solvent Media. II 156

C. CONSTANTINESCU, C. CARANFIL
Spectrophotometric Determination of Rhenium with Astraphloxine G 160

I. MUNTEAN, R. POPESCU
Determination of Methylene Groups from Mineral Oils by IR Spectroscopy 163

S. GOCAN, C. MĂRUȚOIU
Study on the Influence of Environment Conditions on the Separation of some Organochlorinated Pesticides by Ascending Chromatography on Thin-Layer of High Efficiency Silicagel 166

GH. SEMENESCU
Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titration Techniques 170

A. PAVEL
Destruction Action of Hydrogen in the Technological Petrochemical Plants Components. II 176

BRIEF REPORTS

A.G. MATEESCU, C. DOBOȘ, E. COMĂNESCU
Influence of Phosphoric Acid from the Formation Electrolyte on the Performances of Positive Electrodes of Lead-Acid Batteries 185

V. CIMPU, D. FĂTU
Thermal Decomposition of Complex Combinations of Thiocyanide and Copper Chloride (II) with 10-[2-(dimethylaminopropyl)]-Phenothiazine 186

C. LITEANU, GH. RĂDULESCU, V. GOREA, M. MOISE, V. LITEANU
Titrimetric Determination on the Internal Standard Basis 188

I.I. PANOVICI, C. MANOLIU
Determination of Maleic Anhydride in Tetrahydrophthalic Anhydride by IR Spectrophotometry 189

L. FILIPESCU, M. MOCIOI, M. MUNTEANU
Isohydres of the Reciprocal System
$Na^+ - NH_4^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ 190

S. MARCHIDAN, I. VARTIERS, N. D. TOTIR
Dozing of Arsenic (V) in the Presence of Cu by Anodic Stripping Voltametry 192

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, 77131 — București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

COVER: Chemical Research Institute — Bucharest. Elastomers Laboratory

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая статья 104

М. ФЛОРЕСКУ
Научное исследование, технологическое развитие и ведение технического прогресса в пятилетке научно-технической революции 110

К. А. КОЧИАШУ, Р. РУССУ, И. МУЖА, Г. ГЕОРГЕ
Бензин из метанола. I 114

Г. СЕКЕЛИ, В. СЭКЭРЕСКУ, П. ПОПЕЦЬ
Некоторые соображения о холодном кондиционировании моющих средств. III 122

Л. ФЛОРУ, И. СЕБЕ, Л. ПОПОВИЧ
Новые возможности использования 4-хлор-2,5-диметоксианилина в синтезе органических красителей 126

С. КРЕЦУ
Синергетическое действие некоторых активаторов, присутствующих в растворах четвертичных солей алкиламидоалкилен-аммония. 130

С. ДЕМЕТРЕСКУ, В. ВЛЭДУЦ
Изменение содержания примесей в уране в процессе получения спеченных изделий из двуокиси урана 136

П. ОНУ, В. АБАБИ
Каталитическое действие некоторых синтетических цеолитов изоморфно замещенных бором 142

А. ТЕОДОРУ, И. НИКОЛАЕ
Аспекты сокращения энергетических расходов в установках электролиза В NaCl 145

О. ШМИГЕЛСКИ, Г. И. ЖИНЕСКУ, К. БАЛАБАН, Р. ДИМА П. ВАСИЛЕСКУ
Моделирование процесса экстракции твердое тело жидкости I 150

СТ. ИВЭШКАН, В. ФИЛИП, Р. И. ФИЛИП
Вклад в изучении поведения на коррозию в среде органических хлорированных растворителей некоторых металлических материалов. II 156

К. КОНСТАНТИНЕСКУ, К. КАРАНФИЛ
Спектофотометрическая дозировка реций с астрофлоксинам Г 160

И. МУНТЯН, Р. ПОПЕСКУ
Определение содержания метиленовых парафиновых групп из минеральных масел через И К спектроскопию. 163

С. ГОКАН, К. МЭРУЦОЮ
Изучение влияния условий среды на отделение некоторых органохлорированных пестицидов через возрастающую кроматографию в тонком слое с силикагелом высокой эффективностью 166

Г. СЕМЕИЕСКУ
Определение точки эквивалентности в техниках титрирования потенциометром 170

А. ПАВЕЛ
Разрушающее действие водорода в компонентах технологических нефгехимический установок. II 176

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Г. МАТЕЕСКУ, К. ДОБОШ, Е. КОМЭНЕСКУ
Влияниефосфорной кислоты из электролита формовки на достижения позитивных электродов свинцовых аккумуляторов 185

В. ЧИМПУ, Д. ФЭТУ
Термическое разложение комплексных соединений тиоцианурь и хлористой меди (II) с 10-2-[(диметиламминопропил)]-фенотиазанатом 186

К. ЛИТЯНУ, Г. РЭДУЛЕСКУ, В. ГОРЯ, М. МОЙСЕ, В. ЛИТЯНУ
Титриметрическое определение на основе внутреннего стандарта 188

И. И. ПОПОВИЧ, К. МАНОЛИУ
Определение малейнового ангидрида в тетрагидрофталевом ангидриде через их спектрометрие 189

Л. ФИЛИПЕСКУ, М. МОЧИОЙ, М. МУНТЯНУ
Изогидры взаимной системы
$Na^+ - NH_4^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$ 190

С. МАРКИДАН, И. ВАРТИРЕС, Н. Д. ТОТИР
Дозировка мышьяка (V) в присутствии Cu с помощбю вольтаметрии анодного стрипшинга 192

Желающие вступить в переписку с авторами могут об_атиться по следующему адресу:

Revista de Chimie R-77131, București Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România,

ОБЛОЖКА: Институт по химическим исследованиям — Бухарест. Лабораторйя для эластомерах.

INHALT

Leitartikel 104
M. FLORESCU

Wissenschaftliche Forschung, technologische Entwicklung und Einführung des technischen Fortschritts im Fünfjahrplan der technisch-wissenschaftlichen Revolution 110
C.A. COCIAŞU, R. RUSSU, I. MUJA, G. GHEORGHE

Benzin aus Methanol. I 114
GH. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU, P. POPEŢI

Einige Erwägungen in bezug auf die Konditionierung der Waschmittel im Kaltverfahren. III 122
I. FLORU, I. SEBE, L. POPOVICI

Neue Anwendungsmöglichkeiten des 4-Chlor-2,5-Dimethoxyanilins in der Synthese der organischen Farbstoffe 126
S. CREŢU

Durch Anwesenheit von Aktivatoren in Lösungen quaternärer Alkylamidoalkylenammoniumsalze bewirkte synergetische Effekte 130
S. DEMETRESCU, V. VLĂDUŢ

Veränderung des Verunreinigungsgehalts des Urans im Laufe des Fertigungsprozesses gesinterter Werkteile aus Urandioxyds 136
P. ONU, V. ABABI

Katalytische Aktivität einiger isomorph mit Bor substituierten synthetischen Zeolithen 142
A. TEODORU, I. NICOLAE

Aspekte der Senkung des Energieverbrauchs in Elektrolyseanlagen in NaCl 145
O. SMIGELSCHI, GH. I. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA, P. VASILESCU

Modellierung des Extraktionsprozesses fest-flüssig. I. Gleichgewicht und Kinetik der Extraktion 150
ŞT. IVĂŞCAN, V. FILIP, R.I. FILIP

Beiträge zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens einiger metallischen Werkstoffe in organischen chlorurierten Lösungsmittelmedien. II 156
C. CONSTANTINESCU, C. CARANFIL

Spektrophotometrische Dosierung des Rheniums mit Astraphloxine G 160
I. MUNTEAN, R. POPESCU

Bestimmung des Gehalts an Methylengruppen in Mineralölen durch Infrarot-Spektroskopie 163
S. GOCAN, C. MĂRUŢOIU

Untersuchung des Einflusses der Mediumbedingungen auf die Separierung einiger organisch chlorierten Pestizide durch ansteigende Dünnschichtchromatographie mit hochwirksamem Silikagel 166
GH. SEMENESCU

Bestimmung des Äquivalenzpunktes in den Verfahren der potentiometrischen Titration 170
A. PAVEL

Destruktive Wirkung des Wasserstoffs in den Bestandteilen der technologischen petrolchemischen Anlagen. II 176

KURZNACHRICHTEN

A.G. MATEESCU, C. DOBOŞ, E. COMĂNESCU

Einfluss der Phosphorsäure im Bildungselektrolyt auf die Leistung der positiven Elektroden in den Blei-Säure-Akkumulatoren 185
V. CIMPU, D. FĂTU

Wärmezersetzung der komplexen Thiozyanid-und Kupferchloridverbindungen (II) mit 10-[2-(Dimethylaminopropyl)]-Phenothiazine 186
C. LITEANU, GH. RĂDULESCU, V. GOREA, M. MOISE, V. LITEANU

Titrimetrische Bestimmung aufgrund des internen Standards 188
I.I. PANOVICI, C. MANOLIU

Bestimmung des Maleinanhydrids in Tetrahydrophthalanhydrid durch Infrarot-Spektrophotometrie 189
L. FILIPESCU, M. MOCIOI, M. MUNTEANU

Isohydride des wechselseitigen Systems
$Na^+ - NH_4^+ - NCO_3^- - Cl^- - H_2O$ 190

S. MARCHIDAN, I. VARTIRES, N. D. TOTIR

Nachweis des Arsens (V) in Gegenwart von Cu durch anodische Strippingvoltametrie 192

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P-12-202, România

TITELBILD: Institut für chemische Forschungen-Bukarest. Elastomerelaboratorium

SOMMAIRE

Editorial 104
M. FLORESCU

La recherche scientifique, la dévéloppement technologique et l'introduction du progrés technique pendant le quinquenal de la révolution technico-scientifique 110
C.A. COCIAŞU, R. RUSSU, I. MUJA, G. GHEORGHE

Essence du méthanol. I 114
GH. SZÉKELY, B. SĂCĂRESCU, P. POPEŢI

Quelques considérations sur le conditionnement des détergents à froid. III 122
L. FLORU, I. SEBE, L. POPOVICI

Nouvelles possibilités d'utilisation de la 4-chlor-2,5-diméthoxyaniline dans des synthèses de colorants organiques 126
S. CREŢU

Effets synergiques déterminés par la présence de quelques activeurs dans les solutions de sels quaternaires d'alkylamidoalkylènammoniu 130
S. DEMETRESCU, V. VLĂDUŢ

Modification du contenu d'impuretés de l'uranium au cours du processus d'obtention des pièces sintérisées de dioxyde d'uranium 136
P. ONU, V. ABABI

Activité catalytique de quelques zéolithes synthétiques substituées isomorphement avec le bore 142
A. TEODORU, I. NICOLAE

Aspects de la réduction de la consommation d'énergie aux installations d'électrolyse dans NaCll 145
O. SMIGELSCHI, GH. I. JINESCU, C. BALABAN, R. DIMA, P. VASILESCU

Modelage du processus d'extraction solide-liquide. I. Equilibre et cinétique d'extraction 150
ST. IVĂŞCANU, V. FILIP, R. I. FILIP

Contributions à l'etude du comportement à la corrosion en milieu de solvents organique chlorurés de certains materiaux metalliques 156
C. CONSTANTINESCU, C. CARANFIL

Dosage spectrophotométrique du rhénium avec Astraphloxine G 160
I. MUNTEAN, R. POPESCU

Détermination du contenu des groupes méthylène des huiles minéraux par spectroscopie en I.R. 163
S. GOCAN, C. MĂRUŢOIU

Etude de l'influence des conditions du milieu sur la séparation de quelques pesticides organo-chlorurés par la chromatographie ascendante sur couche mince avec silicagel 166
GH. SEMENESCU

Détermination du point d'équivalence dans les techniques de titrage potentiométrique 170
A. PAVEL

L'action destructive de l'hydrogène qui se trouve dans les composants des installatlions technologiques, pétrochimiques. II 176

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. G. MATEESCU, C. DOBOŞ, E. COMĂNESCU

Influence de l'acide phosphorique de l'électrolyte de formation sur les performances des électrodes positives des accumulateurs plomb-acide 185
V. CIMPU, D. FĂTU

Décomposition thermique des combinaisons complexes du thiocyanure et du chlorure de cuivre (II) avec 10-[2-(diméthylaminopropyle)]-phénothiazine 186
C. LITEANU, GH. RĂDULESCU, V. GOREA, M. MOISE, V. LITEANU

Détermination titrimétrique à base de standard intern 188
I.I. PANOVICI, C. MANOLIU

Détermination de l'anhydride maléique dans l'anhydride tetrahydrophtalique par spectrophotometrie en I.R. 189
L. FILIPESCU, M. MOCIOI, M. MUNTEANU

Les isohydres du système réciproque 190
$Na^+ - NH_4^+ - HCO_3^- - Cl^- - H_2O$

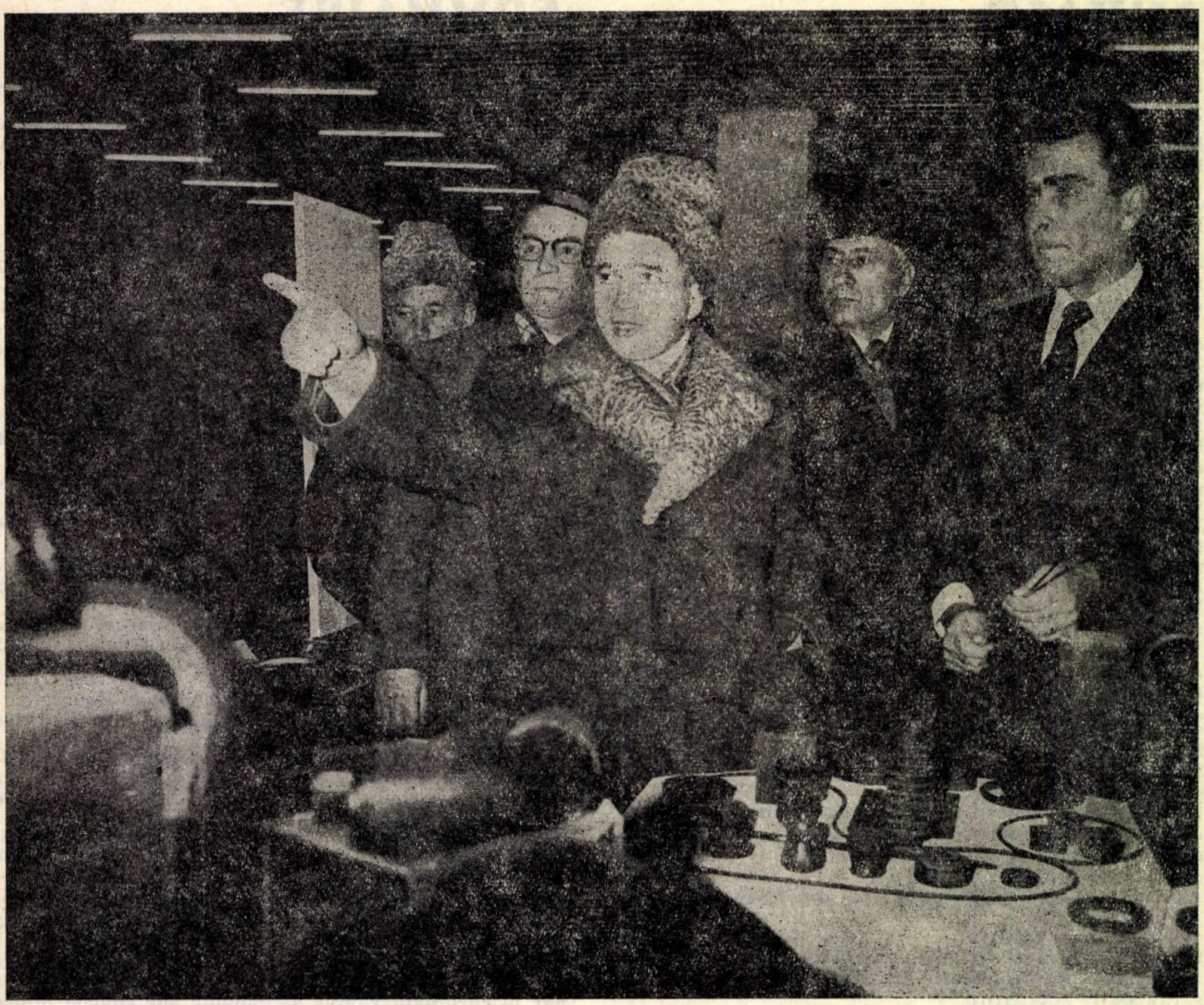
S. MARCHIDAN, I. VARTIRES, N. D. TOTIR

Le dosage de l'arsenic (V) en présence de Cu par voltamètrie de stripping anodique 192

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P.12-202. România

LA COUVERTURE: L'institut de recherches chimiques-Bucarest. Laboratoire d'elastomères



TOVARĂȘUL NICOLAE CEAUȘESCU

a examinat, împreună cu cadre de conducere din ministere economice și alte organe centrale, cu specialiști din unități de cercetare și proiectare, din centrale industriale și mari întreprinderi, stadiul acțiunii de tipizare a produselor industriale

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a examinat, în cursul zilei de 4 februarie a.c., împreună cu cadre de conducere din ministere economice și alte organe centrale, cu specialiști din unități de cercetare și proiectare, din centrale industriale și mari întreprinderi — în cadrul unei expoziții amenajate la Complexul expozițional din Piața Scînteii — stadiul acțiunii de tipizare a produselor industriale.

Secretarul general al partidului a fost însoțit de tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Ilie Verdeț, Iosif Banc, Lina Ciobanu, Nicolae Constantin, Ion Dincă, Janos Fazekas, Gheorghe Oprea, Ion Pățan, Nicolae Giosan, Ion Ioniță, Ion Ursu, Richard Winter.

Problematica acestei cuprinzătoare şi temeinice analize este de o deosebită însemnătate în noua etapă de dezvoltare economico-socială a României, marcată de intrarea ţării noastre în noul cincinal 1981—1985, al calităţii şi eficienţei întregii activităţi, cînd se impune aplicarea tot mai largă, accelerată în producţia de bunuri materiale a cuceririlor revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane.

Pe baza indicaţiilor şi orientărilor formulate de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, activitatea de tipizare s-a organizat într-o concepţie unitară pe întreaga economie, urmărindu-se reducerea la strictul necesar

a numărului de tipuri de bază, tipodimensiuni, de materiale, subansamble, maşini, instalaţii şi utilaje, extinderea posibilităţilor de utilizare multiplă a reperelor, pieselor şi ansamblelor componente în scopul creşterii producţiei, productivităţii muncii şi eficienţei economice.

Activitatea de tipizare şi standardizare se desfăşoară sub directa îndrumare a tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, preşedintele Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, care conduce nemijlocit comisia de partid şi de stat desemnată să ofere soluţii eficiente în vederea creşterii nivelului tehnic şi calitativ al producţiei, valorificării superioare a materiilor prime, materialelor şi energiei, folosirii cît mai economicoase a tuturor resurselor de care dispunem.

Exponatele, panourile, graficele şi machetele prezentate în cadrul expoziţiei ilustrează în mod pregnant realizările obţinute, într-o primă etapă, în tipizarea întreprinsă la scara întregii economii, prin aplicarea unor soluţii constructive şi tehnologice noi, care să conducă la menţinerea în fabricaţie a sortimentelor minime necesare şi restrîngerea numărului de subansamble folosite în construcţia de maşini şi utilaje, asigurîndu-se astfel obţinerea unei eficienţe economice superioare.

Prezentarea activităţii de tipizare şi standardizare întreprinsă pe întreaga economie a fost înfăţişată de tovarăşul Gheorghe Oprea, prim viceprim-ministru al guvernului, care a arătat că, în cadrul acţiunii aflate în curs de desfăşurare, au fost analizate peste un milion de produse şi mai mult de 20 000 standarde de stat şi norme tehnice pe ramură, însumînd, la nivelul anului 1981, o producţie marfă în valoare de 432 miliarde lei în principalele ramuri industriale — construcţia de maşini, metalurgie, chimie, economie forestieră. Studiile efectuate au permis să se atingă un grad de tipizare a produselor pe economia naţională de aproximativ 90 la sută pentru ramurile de bază ale industriei. S-a reuşit, astfel, să se reducă cu 76,5 la sută sortotipodimensiunile, ceea ce va determina o eficienţă economică sporită în toate ramurile care au făcut obiectul activităţii de tipizare.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a apreciat munca desfăşurată de colectivele de specialişti, a subliniat rezultatele bune obţinute într-o serie de sectoare de activitate. Secretarul general al partidului a atras, în acelaşi timp, atenţia că procentul de reducere a tipodimensiunilor nu reflectă încă posibilităţile existente în acest domeniu şi a cerut să fie continuate studiile, să fie elaborate soluţii constructive şi tehnologice noi, care să permită accelerarea procesului de tipizare şi, implicit, de reducere în continuare a tipodimensiunilor, pentru a asigura obţinerea unui număr cît mai restrîns de repere, subansamble şi componente. Totodată, a fost subliniată necesitatea unificării şi tipizării tehnologiilor şi a proceselor de fabricaţie, a promovării tot mai largi a modularizării pentru a realiza capacităţi de înalt randament şi eficienţă în toate ramurile economiei naţionale.

În legătură cu problema importului de produse industriale s-a arătat că, potrivit indicaţiilor secretarului general al partidului, au fost elaborate programe pentru asimilarea în ţară a peste 2 000 de produse, alte 1 000 produse aflîndu-se în fază de cercetare, în vederea asimilării. Se impune intensificarea eforturilor de asimilare în ţară a produselor pentru care se cheltuiesc încă fonduri valutare însemnate, lărgirea activităţii de cercetare şi proiectare, folosirea mai raţională a potenţialului uman şi material de care dispunem, extinderea cooperării cu diverse ţări în vederea asigurării produselor de care avem nevoie, aplicarea cu insistenţă a principiului compensării în activitatea de comerţ exterior. S-a indicat totodată ca o serie de produse să fie asigurate prin dezvoltarea schimburilor cu ţările socialiste.

În continuare, au fost examinate, pe ramuri industriale de bază, rezultatele tipizării şi soluţiile adoptate, precum şi posibilităţile de extindere a acestei importante acţiuni.

În industria chimică, tipizarea, ale cărei efecte au fost prezentate secretarului general al partidului, a urmărit, în special, înlocuirea produselor necompetitive, realizate cu consumuri ridicate de energie, valorificarea superioară a bazei de materii prime indigene şi eliminarea importurilor. Ca rezultat al eforturilor depuse de specialiştii din unităţile de cercetare, proiectare şi producţie din această ramură de bază a economiei naţionale, acţiunea de tipizare s-a soldat, pînă în prezent, cu o reducere a sortotipodimensiunilor cu 69 la sută, ajungîndu-se la un număr de produse de bază tipizate de numai 2 466. La nivelul acestui an, producţia tipizată în industria chimică reprezintă 93 la sută.

S-a subliniat că menţinerea unui număr încă mare de sortimente în diferite sectoare ale chimiei se datorează cerinţelor existente ale diferitelor ramuri industriale, dar că, pe măsura extinderii tipizării, ea va conduce, implicit, la micşorarea gamei de sortotipodimensiuni.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a apreciat aceste rezultate, subliniind, totodată, rezervele care mai există în direcţia reducerii numărului de tipuri de bază şi sortotipodimensiuni la produse din cauciuc, mase plastice, uleiuri minerale etc.

Implicațiile pozitive ale tipizării au reieșit și din prezentarea de către ministrul de resort a produselor de bază tipizate în diferitele ramuri ale industriei chimice: îngrășăminte, elastomeri, fire și fibre sintetice, mase plastice, produse petroliere, lacuri și vopsele, coloranți, auxiliari, materiale fotosensibile, bunuri de consum.

Luînd cunoștință de reperele și piesele din cauciuc și materiale plastice realizate pentru noul tip de autoturism „Oltcit", secretarul general al partidului a recomandat să se acorde o atenție deosebită calității acestora.

Secretarul general al partidului a arătat că nu este economic și eficient ca industria chimică să realizeze orice colorant, precizînd ca unele produse solicitate în cantități mici, îndeosebi de industria ușoară, să fie fabricate de această ramură. S-a recomandat, în același timp, ca anumite produse chimice să fie realizate prin cooperare cu firme din diverse țări, pe bază de compensări în produse. În același timp, s-a cerut lucrătorilor din chimie să-și continue eforturile în direcția îmbunătățirii performanțelor calitative și tehnice ale produselor, a sporirii competitivității lor pe piața externă.

În încheierea dialogului de lucru, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut ministerelor, departamentelor, centralelor industriale, institutelor de cercetare și proiectare, specialiștilor să acționeze cu și mai multă energie pentru continuarea tipizării produselor, pentru ca prin această vastă acțiune să se realizeze importante reduceri de materii prime și materiale, de energie și combustibili, să se asigure într-o măsură tot mai mare creșterea eficienței economice, folosirea optimă a capacităților de producție, sporirea productivității muncii, ridicarea permanentă a nivelului calitativ al muncii.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a indicat factorilor de răspundere să definitiveze cît mai curînd măsurile de îmbunătățire a proiectelor de tipizare pentru ca să se poată trece imediat la aplicarea în practică a acestei acțiuni.

Participanții la acest dialog de lucru au mulțumit secretarului general al partidului pentru numeroasele indicații de deosebită valoare ce le-au fost trasate și s-au angajat să depună în continuare toate eforturile, întreaga lor capacitate creatoare în vederea transpunerii în practică a sarcinilor privind tipizarea produselor industriale, pentru înfăptuirea în cele mai bune condiții a prevederilor de plan pe 1981 și întregul cincinal. pentru o nouă calitate și eficiență în întreaga economie.

Institutul de cercetare, inginerie tehnologică, proiectare și producție pentru industria anorganică și metale neferoase București

către toate unitățile de cercetare științifică, inginerie tehnologică și proiectare din țară

Colectivul de cercetători, proiectanți, muncitori și tehnicieni din Institutul de cercetare, inginerie tehnologică, proiectare și producție pentru industria anorganică și metale neferoase București, puternic mobilizat de istoricele hotărîri ale Congresului al XII-lea al P.C.R., a desfășurat în anul 1980 o activitate susținută, obținînd importante succese pe linia elaborării de noi materiale anorganice, metale și aliaje neferoase cu caracteristici fizico-mecanice superioare necesare tehnicilor de vîrf ale economiei naționale, precum și a tehnologiilor de valorificare complexă a metalelor și substanțelor utile din minereuri cu conținut redus, halde de cenuși, șlamuri, zguri metalurgice și catalizatori uzați pentru diminuarea importurilor; perfecționarea tehnologiilor existente și elaborarea de noi tehnologii în scopul reducerii consumului de energie și combustibil.

Stimulați de rezultatele obținute, oamenii muncii din institutul nostru cheamă la întrecere, pentru depășirea planului pe anul 1981, colectivele de muncă din toate unitățile de cercetare științifică, inginerie tehnologică și proiectare din țară, angajîndu-se să înfăptuiască următoarele:

1. Creșterea contribuției cercetării științifice, ingineriei tehnologice și a proiectării la realizarea sarcinilor cincinalului 1981—1985, prin materializarea următoarelor obiective de cercetare-dezvoltare:

— Definitivarea în anul 1981 a 10 tehnologii privind valorificarea în industrie în cursul cincinalului 1981—1985 a unor materii prime indigene cu conținut redus de metale și substanțe utile, ca minereul de potasiu de la Tazlău, dolomitele, serpentinele, materiile prime nebauxitice, aluviunile cu conținut de titan-zirconiu, concentratele sărace cu molibden, wolfram ș.a.

Prin industrializarea acestor tehnologii se estimează realizarea unei producții valorice de circa 2 miliarde lei pe an și o reducere însemnată a importului.

— Elaborarea a 5 tehnologii noi, care să permită reducerea consumului de energie electrică, combustibil și materii prime cu 10—15 la sută față de tehnologiile existente.

— Elaborarea și omologarea tehnologiilor de fabricație pentru un număr de 15 produse noi din programele speciale pentru industria aeronautică, energetica nucleară, electronică-microelectronică, electrotehnică, cu o valoare estimată a producției de 500 milioane lei pe an și o reducere corespunzătoare a importurilor.

— Definitivarea în anul 1981 a 10 tehnologii noi, pentru valorificarea metalelor și substanțelor utile din materiale refolosibile, respectiv: molibden, nichel, cobalt, bismut, crom din catalizatori uzați, cupru din motoarele electrice uzate și benzi bimetalice, oxid de mangan din deșeuri farmaceutice, brom din soluții reziduale din industria coloranților, staniu din ambalaje alimentare ș.a. Prin aplicarea acestor tehnologii se estimează realizarea unei producții industriale de circa 400 milioane lei pe an, respectiv reducerea importului de metale neferoase și alte materiale.

— Aplicarea în industrie a unui număr de 5 brevete de invenții aparținînd unor specialiști din cadrul institutului.

2. Creșterea volumului de microproducție prin utilizarea intensivă a instalațiilor experimentale-pilot, în vederea reducerii importului de produse cu tehnicitate ridicată și grad avansat de prelucrare.

— Realizarea în 1981 a unui volum de microproducție cu 25 la sută mai mare decît realizările anului 1980 și o reducere a importului cu circa 75 milioane lei.

— Asimilarea în fabricația proprie a unui număr de 10 noi produse destinate industriei aeronautice, energeticii nucleare, electronicii și microelectronicii.

— Valorificarea în activitatea de microproducție a 5 tipuri de materiale refolosibile după cum urmează: molibden și cupru din soluții reziduale, nichel și tantal din deșeuri, wolfram din deșeuri de aliaje dure.

Prin aceste recuperări se estimează creșterea valorii producției proprii cu circa 15 milioane lei, concomitent cu diminuarea corespunzătoare a importului.

3. Îmbunătățirea activității de inginerie tehnologică și proiectare a investițiilor capitale.

— Elaborarea documentației tehnice pentru 4 noi obiective de investiții prevăzute a se realiza în cincinalul 1981—1985 pe bază de tehnologie proprie.

— Continuarea acțiunii de tipizare a tehnologiilor și utilajelor specifice din domeniul chimiei anorganice și metalurgiei neferoase și utilizarea pe scară largă a proiectelor tip și refolosibile în lucrările de construcții-montaj, ceea ce va permite reducerea volumului de investiții cu circa 100 milioane lei la total și 50 milioane lei la lucrările de construcții-montaj, reducerea consumului de ciment cu 1 000 tone și a consumului de metal cu 500 tone față de etapele anterioare de proiectare.

— Acordarea unui număr de 18 000 ore asistență tehnică pentru punerea în funcțiune a obiectivelor realizate pe tehnologii proprii, în vederea îmbunătățirii parametrilor proiectați și scurtării termenelor de execuție a obiectivelor de investiții proiectate.

— Extinderea acțiunii de cooperare economică și tehnico-științifică cu țările în curs de dezvoltare, prin elaborarea documentației tehnice pentru două obiective industriale din domeniul chimiei anorganice și metalurgiei neferoase.

4. Creșterea eficienței economice a activității de cercetare, proiectare și producție, prin:

— Scurtarea duratei de realizare a lucrărilor de cercetare, inginerie tehnologică și proiectare cu 60 000 ore-om față de prevederile de plan.

— Finalizarea în anul 1981 a unui număr de 10 teme de cercetare peste prevederile de plan.

— Creșterea productivității muncii cu 5 la sută peste prevederile de plan, prin extinderea metodelor moderne de lucru și de calcul, utilizarea optimă a fondului de timp și a bazei materiale existente.

— Depășirea beneficiului planificat cu 15 la sută pe seama reducerii cheltuielilor materiale și a creșterii productivității muncii.

Sub conducerea organizației de partid, întregul nostru colectiv este ferm hotărît ca, prin înfăptuirea unui amplu program de măsuri tehnico-organizatorice și educative, prin utilizarea la maximum a potențialului de creație tehnică și științifică și a bazei materiale de care dispune, să asigure realizarea sarcinilor de plan și a angajamentelor asumate în întrecerea socialistă pe anul 1981, contribuind astfel la înfăptuirea Programului partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Consiliul științific,
Comitetul de partid,
Comitetul sindicatului,
Comitetul U.T.C.

Combinatul chimic—Rîmnicu-Vîlcea

către toate unitățile din industria chimică

Sub semnul voinței nestrămutate de a traduce neabătut în viață sarcinile mobilizatoare cuprinse în hotărîrile Congresului al XII-lea al P.C.R., călăuziți în permanență de indicațiile date de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, oamenii muncii din Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea, în frunte cu comuniștii, au acționat cu hotărîre pentru îndeplinirea obiectivelor ce le-au revenit din cincinalul recent încheiat. În anul 1980 s-a realizat suplimentar o producție netă în valoare de peste 52 milioane lei, au fost fabricate peste plan 1 600 tone butanol, 2 070 tone solvenți clorurați, 1 880 tone propenoxid, 850 tone polieteri, iar la export au fost livrate suplimentar produse în valoare de 30 milioane lei valută pe relația devize libere; s-au obținut economii la consumurile specifice de materii prime în valoare de 3,3 milioane lei, s-au recondiționat piese de schimb și s-au recuperat materii prime și materiale refolosibile în valoare de peste 24 milioane lei.

Puternic mobilizat de grandiosul Program de dezvoltare economică și socială a țării în actualul cincinal și însuflețit de orientările cuprinse în cuvîntările tovarășului Nicolae Ceaușescu la Plenarele C.C. al P.C.R. din octombrie și decembrie 1980 și la Plenara Consiliului Național al Oamenilor Muncii din ianuarie 1981, colectivul de oameni ai muncii din Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea cheamă la întrecere toate unitățile din industria chimică și se angajează să realizeze în anul 1981 următoarele obiective:

1. Depășirea valorii producției nete planificate cu 17 milioane lei.

2. Realizarea unei producții suplimentare de 600 tone la butanoli, 2 000 tone la solvenți clorurați, 1 500 tone la propenoxid, 500 tone la propenglicol, 80 tone la lindan, 3 000 tone la hipoclorit de sodiu și 1 000 tone la acid clorhidric, destinate exportului sau fabricației unor produse ce se valorifică pe piața externă, planul de export urmînd să fie depășit cu 60 milioane lei pe relația devize libere.

3. Depășirea cu 3,2 la sută a sarcinii planificate de creștere a productivității muncii.

În acest scop vom acționa pentru creșterea indicelui de utilizare intensivă a capacităților de producție, îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație și realizarea prin autoutilare a 170 tone utilaje.

4. Reducerea cheltuielilor totale la 1000 lei producție-marfă cu 6,9 lei și realizarea unor beneficii suplimentare de peste 8 milioane lei.

5. Reducerea consumului cu 3 300 tone combustibil convențional și realizarea de economii față de normele de consum la materii prime și materiale în valoare de 6 milioane lei.

6. Prin folosirea mai bună a capacității creatoare a cadrelor proprii și valorificarea în producție a rezultatelor cercetărilor efectuate în colaborare cu unele institute de cercetare și proiectare vom realiza:

— creșterea ponderii produselor de calitate superioară în valoarea producției totale, urmînd ca pe această cale să se obțină suplimentar 21 milioane lei la producția-marfă;

— valorificarea unor invenții și inovații, ceea ce va asigura o eficiență economică de peste 2,1 milioane lei;

— gospodărirea judicioasă a materiilor prime și valorificarea din resurse refolosibile a 800 tone dicloretan, 500 tone PVC, precum și a 200 tone clorură de vinil reziduală;

— asimilarea de noi produse, printre care: propilenglicolul farmaceutic, copolimeri de suprafață pentru mediul marin, policlorură de vinil pentru uz electrotehnic ș.a., care vor contribui la reducerea unor importuri;

— asimilarea de piese de schimb în valoare de 6 milioane lei și recondiționarea de repere și subansamble în valoare de 35 milioane lei, cu efecte asupra reducerii importurilor.

7. Vom acorda o atenție sporită îmbunătățirii condițiilor de muncă și de viață ale personalului muncitor, prin reducerea poluării mediului înconjurător și îmbunătățirea microclimatului din combinat; vom devansa cu 3 luni darea în folosință a cantinei de pe platforma chimică.

8. Vom desfășura o intensă activitate politico-ideologică și cultural-educativă de masă în vederea ridicării conștiinței oamenilor muncii, întăririi ordinii și disciplinei, creșterii gradului de siguranță în exploatarea instalațiilor, gospodăririi judicioase a mijloacelor tehnice, a resurselor materiale și umane existente, creșterii răspunderii fiecărui om al muncii față de îndeplinirea sarcinilor de plan.

În cadrul Festivalului național „Cîntarea României" vom antrena întregul colectiv de oameni ai muncii la acțiuni de creație tehnico-științifică, cultural-artistice, educative și sportive.

Consiliul oamenilor muncii,
Comitetul de partid,
Comitetul sindicatului,
Comitetul U.T.C.

Decada științei și tehnicii bucureștene

În perioada 16—26 ianuarie 1981, s-a desfășurat Decada științei și tehnicii bucureștene, manifestare organizată în spiritul documentelor Congresului al XII-lea al P.C.R. și al indicațiilor și orientărilor date de tovarășul Nicolae Ceaușescu privind creșterea participării tuturor oamenilor muncii la creația științifică și tehnică, la afirmarea plenară în producție a cuceririlor revoluției tehnico-științifice, astfel ca noul cincinal să devină „Cincinalul calității și eficienței".

Programul decadei, care s-a desfășurat în cadrul Festivalului național „Cîntarea României", a cuprins expoziții de produse și tehnologii, schimburi de experiență, colocvii, simpozioane, sesiuni, mese rotunde, dezbateri tehnico-științifice, întîlniri cu oameni de știință și alte manifestări organizate în vederea promovării progresului științei și tehnicii.

În cadrul acestei acțiuni, la ICECHIM, s-a deschis expoziția „Produse noi care vor fi asimilate pe baza cercetării proprii în anul 1981 și tehnologii proprii care vor fi aplicate în anii 1981—1982", organizată de Ministerul Industriei Chimice și Institutul central de chimie. La deschidere au luat parte tovarășa Elena Nae — membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim-secretar al Comitetului de partid al sectorului 6, tovarășul Ștefan Cenușă — șef sector la secția învățămînt-știință a Comitetului Municipal București al P.C.R., tovarășul Mihail Florescu — ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie, reprezentanți ai Comitetului de Stat al Planificării și ai Ministerului Industriei Chimice, specialiști din unitățile de cercetare din cadrul Institutului central de chimie și din alte ramuri economice.

În cuvîntul său, tovarășa Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie, a arătat că acesta dispune de un potențial de cercetare foarte valoros, în continuă creștere, ceea ce se oglindește în realizarea numeroaselor tehnologii proprii elaborate. S-a accentuat necesitatea unei colaborări mai strînse între colectivele de cercetare din chimie. În etapa actuală, colaborarea cu toate ramurile economiei este, de asemenea, o necesitate stringentă, deoarece produsele chimice își găsesc utilizarea în aproape toate domeniile de activitate. Colectivele pluridisciplinare au un rol deosebit în acest sens, unificînd toate forțele în găsirea soluțiilor celor mai bune pentru a putea răspunde tuturor cerințelor economiei naționale cu soluții proprii, originale. Expoziția reflectă capacitatea colectivului de cercetare din institut.

Tovarășul Mihai Florescu, în cuvîntul său, a transmis, în primul rînd, salutul călduros al tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu de succese în muncă, în realizarea sarcinilor în noul cincinal 1981—1985.

De asemenea, a transmis salutul tovarășului Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice.

În continuare a arătat că manifestarea este o expresie a politicii partidului în ceea ce privește creșterea aportului tuturor oamenilor muncii la creația științifică și tehnică. S-au trecut în revistă realizări din cincinalul trecut, cincinalul revoluției tehnico-științifice, în care știința și tehnica au devenit forțe nemijlocite de dezvoltare și înnoire a producției, de creștere a eficienței întregii activități economice și sociale. S-au asimilat în producție noi tipuri de mașini, utilaje, aparate și instalații de tehnicitate și complexitate sporită, noi materiale și bunuri de consum, tehnologii noi și modernizate, astfel că 47% din valoarea producției marfă a industriei în 1980 a fost constituită din produse noi și modernizate. Cercetarea științifică proprie a asigurat peste 90% din produsele și tehnologiile noi puse în fabricație, o pondere importantă revenind chimiei. S-au dezvoltat, în același timp, cercetarea fundamentală de perspectivă în fizică, chimie, matematică, biologie, științe tehnice, cibernetică.

Pentru fundamentarea planului în noul cincinal s-a avut în vedere abordarea unor probleme care să asigure o creștere a producției industriale de circa 75%, în condițiile unor surse constante de hidrocarburi (țiței și gaz metan). Cercetarea științifică din chimie are sarcina de a soluționa elaborarea proceselor tehnologice pentru petrochimie pe alte surse decît produsele derivate din țiței. Un accent deosebit se va pune pe lărgirea bazei de materii prime, pe perfecționarea proceselor catalitice, pe dezvoltarea chimiei de mic tonaj — în special pentru diversificarea producției de coloranți, pigmenți, produse auxiliare, materiale ultrapure și semiconductoare, abordarea programelor speciale de cercetare în ceea ce privește noi surse de energie termică și electrică, carburanți și combustibili sintetici, materiale pentru electronică, electrotehnică și microelectronică, materiale pentru aeronautică și centrale nucleare.

În contextul noii legi a investițiilor colectivele de cercetare și proiectare formate vor conlucra mai strîns pentru a se asigura o responsabilitate comună în elaborarea și proiectarea tehnologiilor, evitîndu-se trenarea lucrărilor de proiectare și introducerea în producție a rezultatelor cercetării științifice și ingineriei tehnologice.

S-a arătat că realizările obținute, ca și întreaga orientare a activității de cercetare științifică, inginerie tehnologică, proiectare și de producție a Institutului central de chimie sînt rezultatul concepției științifice elaborate de tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu, care stau, de altfel, și la baza organizării celorlalte institute centrale din țara noastră.

În continuare, tovarășul Gheorghe Ioniță — director tehnic în Ministerul Industriei Chimice — a prezentat expoziția organizată cu ocazia decadei.

Această expoziție a constituit, de fapt, o întîlnire de lucru între cercetători, proiectanți și beneficiari din cadrul Ministerului Industriei Chimice, dar și dintre aceștia și colaboratorii din alte domenii economice, întîlnire ce va sta la baza unor programe de cercetare de importanță deosebită, în lumina directivelor privind cercetarea științifică și tehnologică în cincinalul 1981—1985.

NATALIA PETRE

Cercetarea ştiinţifică, dezvoltarea tehnologică şi introducerea progresului tehnic în cincinalul revoluţiei tehnico-ştiinţifice

MIHAIL FLORESCU,
ministru secretar de stat
la Consiliul Naţional pentru
Ştiinţă şi Tehnologie

Activitatea de cercetare ştiinţifică, de dezvoltare tehnologică şi de introducere a progresului tehnic, desfăşurată în cincinalul 1976—1980, a asigurat realizarea unor obiective prioritare privind dezvoltarea şi modernizarea industriei, agriculturii şi celorlalte ramuri ale economiei naţionale. În acest cincinal, cincinalul revoluţiei tehnico-ştiinţifice, ştiinţa şi tehnologia au devenit forţe nemijlocite de dezvoltare şi înnoire a producţiei, de creştere a eficienţei întregii activităţi economice şi sociale, aducînd o importantă contribuţie la înnoirea producţiei în toate ramurile economiei naţionale, prin asimilarea în producţie a peste 10 000 de noi tipuri de maşini, utilaje, aparate şi instalaţii de tehnicitate şi complexitate sporită, a peste 4 500 de noi materiale şi bunuri de consum şi a peste 9 000 de tehnologii noi şi modernizate. Ca urmare, ponderea produselor noi şi modernizate puse în fabricaţie în cursul cincinalului a reprezentat circa 47% din valoarea producţiei-marfă a industriei republicane prelucrătoare realizată la nivelul anului 1980. O atenţie deosebită s-a acordat introducerii şi extinderii mecanizării şi automatizării producţiei, dotării ramurilor din economie cu tehnică de calcul, în scopul creşterii calităţii producţiei şi productivităţii muncii, creării de noi mijloace de apărare a sănătăţii populaţiei, precum şi de protecţie a mediului înconjurător.

Este de relevat că în cincinalul 1976—80 cercetarea ştiinţifică proprie a asigurat peste 90% din produsele şi tehnologiile noi puse în fabricaţie, o pondere importantă revenind industriei constructoare de maşini şi chimiei.

Paralel cu introducerea în producţie a rezultatelor obţinute în cercetarea aplicativă, în acest cincinal s-au dezvoltat şi cercetările fundamentale de perspectivă, în fizică, chimie, biologie, matematică, cibernetică, ştiinţe tehnice şi în alte domenii.

În scopul ridicării nivelului tehnic şi calitativ al producţiei, al reducerii numărului de sorto-tipodimensiuni, al reducerii consumurilor de materii prime, materiale, combustibili şi energie, s-a desfăşurat o amplă activitate în domeniul tipizării şi standardizării.

În acest cincinal a fost înregistrat un număr de 18 034 cereri de brevet de invenţii şi au fost brevetate 12 100 invenţii. S-a aplicat în economie, pentru prima dată, un număr de 4 021 invenţii, o pondere însemnată din acestea avîndu-o cele din ramurile industriei chimice, construcţiilor de maşini şi industriei electrotehnice.

Sarcinile activităţii de cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi de introducere a progresului tehnic, stabilite prin planul cincinal 1976—1980 şi îmbunătăţite prin planurile anuale, în domeniul chimiei s-au axat pe asigurarea realizării obiectivelor prevăzute în Directivele Congresului al XI-lea al P.C.R. şi în hotărîrile Conferinţei Naţionale a Partidului din 1977, respectiv: modernizarea structurii producţiei; reducerea importurilor şi creşterea exportului în condiţii de competitivitate; valorificarea superioară a materiilor prime şi a materialelor; reducerea costurilor de producţie, în special pe seama reducerii cheltuielilor materiale şi creşterii productivităţii muncii; reintroducerea în circuitul economic a materialelor recuperabile etc.

Putem constata că activitatea desfăşurată în unităţile de cercetare, de inginerie tehnologică, de proiectare şi de producţie din cadrul Institutului central de chimie a fost bine orientată, avîndu-se în vedere două obiective majore, şi anume:

— finalizarea şi introducerea în producţie a lucrărilor începute în perioada anterioară sau în cursul cincinalului 1976—1980;

— abordarea şi finalizarea unor lucrări pentru fundamentarea planului cincinal 1981—1985.

Pe baza lucrărilor efectuate în cincinalul 1976—1980 au fost realizate pe bază de tehnologii elaborate de Institutul central de chimie 95% din totalul obiectivelor de investiţii ale Ministerului Industriei Chimice.

Dintre realizările obţinute, finalizate în producţie, se remarcă tehnologiile de fabricare a cauciucului poliizoprenic, polieterilor pentru spume poliuretanice, terpolimerilor, alcoolului furfurilic, răşinilor epoxidice, anhidridei maleice, metilcloroformului, bisfenolului, poliacrilamidei, alchilaminelor, răşinilor înlocuitoare de colofoniu, fibrelor celulozice cu modul umed ridicat, alcoolului 2-etilhexilic sulfatat, instalaţia pentru valorificarea izomerilor inactivi ai HCH, bicromatului de sodiu, silicatului de potasiu, carbonatului de potasiu. De asemenea, a fost introdus în fabricaţie, pe instalaţii şi linii tehnologice existente, un număr însemnat de produse şi tehnologii noi şi perfecţionate, fapt ce a condus la o continuă modernizare a producţiei în industria chimică, atît pentru satisfacerea unor nevoi proprii, cît mai ales pentru a răspunde nevoilor

reclamate de industria electronică și electrotehnică, industria ușoară, industria constructoare de mașini, agricultură și ocrotirea sănătății.

Pentru fundamentarea cincinalului 1981—1985 s-a avut în vedere abordarea unor lucrări care să asigure o creștere pe ansamblu a producției industriale de circa 75%, în condițiile unor surse constante de hidrocarburi (țiței și gaz metan).

Pe linia adîncirii gradului de prelucrare a țițeiului s-au avut în vedere separarea ciclopentenei și obținerea cauciucului transpolipentenameric, piperilene și noi tipuri de elastomeri, butadienă și stiren, în obținerea cauciucului tip solpren, polibutadienă cu litiu și altele. Cercetarea științifică din chimie are sarcina de a soluționa elaborarea proceselor tehnologice pentru petrochimie pe alte surse decît produsele derivate din țiței. Într-o perioadă foarte scurtă se vor elabora procedeele de producție a olefinelor și aromatelor pe alcooli inferiori din biomasă agricolă și silvică, pe bază de gaze naturale, metan și bioxid de carbon.

În direcția lărgirii bazei de materii prime s-au avut în vedere lucrări pentru valorificarea gudroanelor de cocserie, a zăcămintelor minerale cu conținuturi scăzute în substanțe utile, a unor subproduse rezultate în instalațiile industriale.

O activitate susținută s-a desfășurat în direcția perfecționării proceselor catalitice: obținerea polipropilenei cu catalizatori superactivi, procedee noi de obținere a polietilenei de joasă presiune și de polimerizare a etilenei în fază gazoasă.

Dezvoltarea chimiei de mic tonaj a constituit o preocupare deosebită a tuturor unităților Institutului central de chimie, în special pentru asigurarea tehnologiilor de diversificare a producției de coloranți, pigmenți, produse auxiliare, reactivi de puritate electronică, materiale ultrapure și semiconductoare, produse cosmetice și catalizatori.

Realizările obținute și orientarea activității de cercetare științifică, inginerie tehnologică, proiectare și de producție a Institutului central de chimie sînt rezultatul concepției științifice elaborate de tovarășa acad. dr. ing. Elena Ceaușescu, care stau și la baza organizării institutelor din întreaga industrie din țara noastră.

În activitatea viitoare, Institutul central de chimie va trebui să-și concentreze eforturile pentru realizarea cu prioritate a sarcinilor înscrise în planul pe anul 1981, anul de bază al actualului cincinal, precum și a prevederilor programelor speciale de cercetare științifică și inginerie tehnologică privind: noi surse de energie termică și electrică; carburanți și combustibili sintetici; materiale pentru electronică, electrotehnică și microelectronică; materiale pentru aeronautică și centrale nucleare; catalizatori; intermediari pentru medicamente, coloranți și lacuri; valorificarea zăcămintelor cu conținuturi reduse în substanțe utile; implementarea în producție a biotehnologiilor; valorificarea gudroanelor de cocserie.

În contextul noii legi a investițiilor se impune o conlucrare mai strînsă între colectivele de cercetare și proiectare, care să asigure responsabilitatea comună în elaborarea și proiectarea noilor tehnologii. Numai astfel se va putea evita trenarea lucrărilor de proiectare și de introducere în producție a rezultatelor activității de cercetare științifică și inginerie tehnologică.

Pentru lucrările a căror industrializare sînt necesare utilaje tehnologice specifice, Institutul central de chimie va trebui să contracteze din timp unitățile de cercetare și de producție din cadrul construcției de mașini pentru realizarea acestora.

O atenție deosebită va trebui acordată dezvoltării bazei materiale necesare realizării în cadrul unităților componente a produselor de mic tonaj. Nu mă refer numai la cele 3 unități de producție din cadrul institutului, ci în special la cele care au în principal profil de cercetare și inginerie tehnologică.

Cercetarea fundamentală va trebui să-și găsească un cîmp mai larg de activitate, atît pentru dezvoltarea priorităților din cercetarea chimică românească, cît și pentru abordarea unor domenii noi.

În stadiul actual de dezvoltare a cercetării științifice și ingineriei tehnologice din domeniul chimiei și al industriei constructoare de mașini, va trebui să fie avută în vedere o ofensivă în exportul de tehnologii și instalații complexe pentru industria de polimeri, fibre sintetice, chimie organică și de sinteză fină. Această activitate este deosebit de importantă pentru creșterea avuției naționale.

Îmi exprim convingerea că oamenii muncii din Institutul central de chimie vor asigura, prin întreaga lor activitate, înfăptuirea obiectivelor și sarcinilor pe care partidul și statul nostru le pun în fața științei în actuala etapă de dezvoltare a țării și în perspectivă, demonstrînd astfel spiritul de răspundere și patriotismul ce îi animă, voința lor fermă de a aplica mărețele hotărîri adoptate de Congresul al XII-lea al P.C.R.

Microsimpozionul ICECHIM

În cadrul Decadei ştiinţei şi tehnicii bucureştene în zilele de 13—14 ianuarie 1981 s-au desfăşurat la Bucureşti lucrările microsimpozionului ICECHIM.

Tematica lucrărilor prezentate, axată pe problematica de cercetare a institutului, a abordat un spectru larg de probleme legate de valorificarea superioară a bazei de materii prime, reducerea consumurilor specifice şi utilizarea produselor secundare, eliminarea importurilor prin diversificarea producţiei şi îmbunătăţirea indicatorilor calitativi ai produselor, creşterea gradului de rentabilitate a producţiei. S-au remarcat, de asemenea o serie de cercetări fundamentale, bază de progres permanent al chimiei româneşti.

La microsimpozion au fost prezentate 180 de lucrări realizate de cercetători din cadrul Institutului de cercetări chimice, de cadre didactice din Institutul de chimie şi de cercetători ai altor unităţi de cercetare din ţară. La dezbateri au participat peste 500 de specialişti din unităţile de cercetare, producţie, proiectare şi din învăţămîntul superior. Manifestarea tehnico-ştiinţifică s-a bucurat de participarea tovarăşului Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, care în deschiderea lucrărilor a evidenţiat oportunitatea organizării microsimpozionului avînd în vedere realizările ştiinţifice ale institutului şi sarcinile deosebite ce stau în faţa acestui puternic colectiv în actualul cincinal. Lucrările microsimpozionului s-au desfăşurat în patru secţii:

Secţia I. CHIMIA MACROMOLECULARĂ. În cadrul acestei secţii s-au remarcat lucrările colectivelor care îşi desfăşoară activitatea de cercetare sub îndrumarea acad. dr. ing. Elena Ceauşescu. Abordînd aspecte complexe ale sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari cu proprietăţi elastomere, lucrările tratează un spectru larg de probleme legate de studiul catalizatorilor Ziegler-Natta, al proceselor de polimerizare cu catalizatori de vanadiu-aluminiu modificaţi, al modelării matematice a proceselor de copolimerizare anionică a butadienei cu stirenul, al îmbunătăţirii caracteristicilor cauciucului polibutadienic, precum şi de studiul corelaţiilor dintre structură şi proprietăţi ale diferitelor tipuri de polimeri atît cu proprietăţi elastomere, cît şi termoplaste.

O serie de lucrări au evidenţiat unele dintre preocupările în domeniul fibrelor legate de: studiul grefării radiochimice în sistem continuu a fibrelor poliesterice sau de studiul influenţei conţinutului de caprolactamă asupra proprietăţilor fizico-chimice ale copoliesteramidei. Se remarcă abordarea complexă a studiului influenţei unor comonomeri etoxilaţi asupra structurii unor polimeri acrilici fiabili (C. Gheorghiu, M. Sindelaru, A. Sârbu, V. Ciobanu, R. Grosescu).

Colectivul secţiei ICECHIM—Brazi a prezentat lucrări în domeniul caracterizării termice şi prin spectroscopie de absorbţie în IR a unor polimeri şi copolimeri.

Un număr mare de lucrări s-a ocupat de problemele sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari cu proprietăţi plastice, prezentate de unităţile Centrului de cercetări pentru mase plastice. Astfel au fost prezentate lucrări care tratează studiul reactivităţii polieterilor polioli, copolimeri propilenoxid-etilenoxid, obţinerea policarbonatului prin policondensare în topitură, reacţii de grefare la copolimerizarea în emulsie a stirenului şi acrilonitrilului în prezenţa polibutadienei, studiul stabilizării dispersiei la polimerizarea stirenului, unele aspecte ale cineticii de copolimerizare cu sisteme Ziegler-Natta, polimeri cataliza-tori, polimeri cloruraţi şi clorsulfonaţi. În domeniul atît de complex al compozitelor polimerice se remarcă lucrarea „Modele matematice în reologia compozitelor polimerice" (H. Paven, V. Dobrescu).

Secţia a II-a. CHIMIA ORGANICĂ. Lucrările prezentate s-au remarcat prin îmbinarea cercetării fundamentale cu cea aplicativă în soluţionarea unor probleme privind optimizarea tehnologiilor elaborate. Cu deosebit interes a fost primită lucrarea „Obţinerea principalelor date tehnologice necesare elaborării schemelor de separare a unor amestecuri multicomponente" (Cl. Sfinţescu, L. Stoica, C. Bâzu, E. Catană, I. Mateescu, E. Calman, I. Herşcovici). Metodologia prezentată în această lucrare contribuie la orientarea muncii cercetătorului în fază de laborator pentru atingerea indicilor de calitate ai produsului finit.

În domeniul coloranţilor s-au remarcat lucrările prezentate de cercetători de la Centrul de cercetări coloranţi şi cadre didactice de la Institutul de chimie. Dintre comunicările susţinute se menţionează „Cercetări în unele serii omoloage ale coloranţilor azoici de dispersie" (V. Săndulescu. D. Breţcanu, P. Gheorghe).

În comunicările Institutului de cercetări de pesticide s-a evidenţiat preocuparea pentru obţinerea unor noi compuşi cu acţiune pesticidă, vizînd materii prime indigene şi aplicarea raţională a acestora. Astfel, „Studiul transpoziţiei Claisen" prezintă importanţă pentru sinteza unor derivaţi cu acţiune pesticidă. De asemenea, s-au prezentat date referitoare la sinteza insecticidelor N-metil-carbamice şi a unor erbicide triazinice. Aplicarea erbicidelor combinate şi a unor forme de condiţionare contribuie la mărirea eficienţei acesteia.

Secţia a III-a. CHIMIA ANORGANICĂ. Lucrările susţinute în această secţie au urmărit preocupările pentru lărgirea bazei de materii prime a industriei chimice anorganice, prin utilizarea rocilor fosfatice de calitate inferioară, a zăcămintelor titanifere indigene sau a produselor secundare din fabricaţia de îngrăşăminte chimice. În acest sens s-au remarcat lucrările „Procedeu pentru obţinerea sulfatului de potasiu cu utilizări de îngrăşământ agricol" (E. Ionescu, S. Moroianu, A. Sună, N. Stănescu, M. Lupoi) şi „O nouă metodă de obţinere a acidului fluorhidric de puritate şi concentraţie avansată" (I. Moldovan, A. Corina, I. Bunghez).

Au fost prezentate tehnologii noi şi modificări de tehnologii în scopul îmbunătăţirii calităţii acidului fluorhidric, acidului fosforic, a fosfaţilor alcalini şi polimetafosfaţilor, precum şi metodologii de curăţire a suprafeţelor metalice cu băi de săruri topite sau de protecţii anticorosive cu acoperiri fosfatice în straturi subţiri şi acoperiri electrocatalitice (I. Vartires, A. Bandi, A. Michelis, C. Vass, M. Tărăbîc).

Un alt grup de lucrări a prezentat metode de preparare a fosforului ultrapur (E. Cumpănaşu), anhidridei arsenioase ultrapure sau a tetraclorurii de siliciu.

Secţia a IV-a. CHIMIA FIZICĂ ŞI CHIMIA ANALITICĂ. Comunicările prezentate în această secţie au ilustrat convingător în ce măsură metodologiile de caracterizare fizico-chimică sînt necesare pentru conducerea corectă a diferitelor procese tehnologice în vederea optimizării proprietăţilor de utilizare a produselor.

S-a raportat folosirea unei mari diversităţi de metode şi tehnici experimentale: potenţiometrice, conductometrice şi alte metode electrochimice, spectrofotometrice în IR, UV şi vizibil, metode roentgenografice, cromatografice, termogravimetrice, calorimetrice etc.

Studiile prezentate au urmărit o gamă largă de probleme, ca, de exemplu: sinteza şi caracterizarea unor catalizatori, electrozi poroşi pentru pile de combustie, ferite, compuşi cu acţiune biologică toxică sau matabolizabili, de poluare electrochimică a apelor reziduale, elucidarea combustiei explozive a amestecurilor propenă—aer, caracterizarea termochimică a unor compuşi organici sau a sistemului anilină-amoniac.

Printre multe alte lucrări valoroase se pot remarca: „Studiul roentgenografic al morfologiei polipentenamerului" (E. Ceauşescu, C. Radovici, A. Cornilescu, E. Nicolescu, M. Popescu, S. Coca), „Proprietăţile fazei active a unor catalizatori de tip Ni/silice şi modificarea lor în condiţii diferite de preparare şi activare" (M. Vass, C. Conţescu, M. Gartner, P. Osiceanu, N. Stănică, D. Florea), „Studiul proceselor anodice în vederea reducerii consumului de energie şi de cărbune la obţinerea aluminiului prin procedeul Hall-herault" (S. Zuca, I. Galasiu, M. Terzi) sau „Combinaţii complexe de Fe(III) cu liganzi din clasa

zaharurilor" (S. Ploştinaru, A. Banciu, C. Lepădatu).
Sinteză a rezultatelor deosebite obţinute în activitatea de cercetare a colectivelor institutului, prezentarea lucrărilor a permis dezbaterea într-un cadru ştiinţific larg şi competent a activităţii de cercetare desfăşurate de unităţile ICECHIM.

Tematica lucrărilor prezentate corespunde necesităţilor unităţilor productive ale Ministerului Industriei Chimice, şi modalităţile de abordare şi rezolvare a problemelor studiate creează premisele ştiinţifice pentru realizarea obiectivelor propuse.
De asemenea, din dezbateri a rezultat necesitatea unei mai bune cooperări între unităţile de cercetare, proiectare şi producţie şi a intensificării tuturor eforturilor pentru îndeplinirea cu succes a sarcinilor deosebit de importante care revin industriei noastre chimice în actualul cincinal.

V. GRUBER

* * *

cronică

„Expoziţia naţională a invenţiilor-Bucureşti 1981"

La „Expoziţia naţională a invenţiilor — Bucureşti 1981", ocazionată de împlinirea a 75 de ani de la apariţia primei legi cu privire la sistemul de acordare a brevetelor de invenţii şi a primului organ naţional pentru asigurarea protecţiei creaţiei tehnico-ştiinţifice din brevetele de invenţii, au fost prezentate 703 exponate, constituind subiecte de invenţii brevetate în ţara noastră.
La deschiderea expoziţiei, care a avut loc sîmbătă 17 ianuarie, au luat parte reprezentanţi ai Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, ai Oficiului de Stat pentru Invenţii şi Mărci, ai organelor de partid, tineret şi sindicat, reprezentanţi ai ministerelor, muncitori, ingineri, tehnicieni din marile unităţi economice bucureştene şi din ţară.
Ministerul Industriei Chimice a prezentat un număr de 219 invenţii, 80 dintre acestea fiind expuse de Institutul central de chimie. Exponatele au fost ilustrate prin 70 mostre de produse realizate şi 21 scheme de principiu. O serie de invenţii expuse de centralele industriale ale Ministerului Industriei Chimice au fost realizate de autori din cadrul unităţilor Institutului central de chimie.
Pentru invenţiile Ministerului Industriei Chimice au fost acordate 30 de premii. Din acestea, un număr de 16 premii au fost acordate invenţiilor prezentate de unităţi din cadrul Institutului central de chimie, şi anume: marele premiu al Expoziţiei, trei premii I (din cele patru acordate de juriu), trei premii II (din cele cinci acordate), trei premii III (din cele cinci acordate) şi cinci menţiuni (din 15 acordate).
Marele premiu s-a atribuit invenţiei „Procedeu de obţinere a fibrelor modacrilice pe bază de copolimeri ai acrilonitrilului cu clorura de viniliden" (autorii din ICECHIM, laboratorul de fibre chimice). Procedeul prezintă economicitate ridicată, datorită faptului că tehnologia este simplă, durata şi temperatura de polimerizare sînt relativ scăzute, conversia ridicată şi fluxul de fabricaţie este continuu. Fibra prezintă o inflamabilitate redusă şi autostingere, precum şi o bună rezistenţă la agenţii chimici.
Dintre invenţiile premiate se amintesc: „Procedeu continuu pentru obţinerea alcoolului furfurilic" (autorii din ICECHIM, Secţia tehnologie organică); „Procedeu şi catalizator pentru producerea continuă a aminelor alifatice inferioare, primare şi secundare" (autorii de la ICPAO — Mediaş);
„Procedeu de obţinere a alchilterţiarbutileterilor" (autorii de la ICITPR—Ploieşti).
Expoziţia a scos în evidenţă aportul invenţiilor la dezvoltarea economico-socială a ţării şi a marcat dezvoltarea creaţiei tehnico-ştiinţifice româneşti în anii construcţiei socialiste şi rolul invenţiilor în realizarea progresului multilateral al economiei naţionale.

MAGDALENA SCHENN

CORNELIU ANTON COCIAȘU
RADU RUSSU
ILIE MUJA
GABRIELA GHEORGHE

Benzina din metanol

I. Realizarea procesului

C.Z. 665.633.2:661.721

Criza mondială de energie și de materii prime, mai ales de hidrocarburi impune găsirea de noi surse neconvenționale substituente a celor naturale. În acest sens deosebit de atrăgătoare apare obținerea de benzină sintetică din metanol. În lucrare se trec în revistă preocupările legate de acest subiect, catalizatorii utilizați, îndeosebi, zeoliți sintetici, materiile prime. În continuare se descrie căile de realizare a procesului, mecanismele de reacție, termodinamica și cinetica procesului.

The world energy and raw material crisis, especially for hydrocarbons imposes the finding of new non-conventional sources which may substitute the natural ones. Therefore, the production of synthetic gasoline out of methanol appears to be most attractive. The paper reviews the concerns related to this subject such as the catalysts used, especially synthetic zeolites and the raw materials. Further on the ways to develop such a process, the reaction mechanisms, the thermodynamics and kinetics of the process are described.

В работе делается обзор работ, связанных с этим сюжетом, с использующимися катализаторами, в особенности, синтетическими цеолитами, сырьем. В продолжение описываются пути осуществления процесса, реакционные механизмы реакции, термодинамика и кинетика процесса.

O problemă majoră, care preocupă întreaga omenire, este criza mondială de energie și de materii prime, mai ales de hidrocarburi. Epuizarea accelerată a unor combustibili fosili — petrolul și gazele naturale —, cît și escaladarea prețului acestora în ultimul deceniu impun restrîngerea utilizării lor în calitate de combustibili și valorificarea altor surse de materii prime. În prezent, cărbunilor și unor surse regenerabile (biomase) li se acordă o atenție deosebită. Cărbunii ca atare sau produsele rezultate prin prelucrarea acestora (gazificare, lichefiere etc.) sînt combustibili importanți sau pot constitui materii prime pentru industria chimică. Din punct de vedere tehnic, carbochimia ar putea înlocui complet petrochimia într-un viitor nu prea îndepărtat.

În eforturile ce se fac pentru transformarea cărbunilor în combustibili s-a relansat studierea și perfecționarea vechilor procedee deja industrializate înaintea și în timpul celui de-al II-lea război mondial. În prezent nu există nici o instalație industrială de obținere a benzinei sintetice după procedeul Bergius, iar procedeul Fischer-Tropsch-Pichler se aplică la scară industrială numai în Africa de Sud la Sasol [1, 2].

Se pune problema utilizării metanolului în calitate de carburant pentru motoarele cu ardere internă. În acest fel s-ar folosi un tip de carburant care corespunde normelor din ce în ce mai severe impuse de protecția mediului înconjurător. Metanolul poate fi obținut din cărbune cu ajutorul unor tehnici deja puse la punct [3]. Utilizarea metanolului ca atare sau în amestec cu benzina prezintă, pe lîngă avantaje, și unele dezavantaje, și anume: dublarea rezervorului pentru același număr de kilometri parcurși, dublarea stațiilor de alimentare pentru același trafic, putere calorifică pe jumătate din cea a benzinei (45%), respectiv 20 000 kJ/kg, o căldură de volatilizare de 4 ori mai ridicată decît a benzinei, toxicitate ridicată, coroziune, segregare (în cazul amestecului cu benzina) la temperaturi scăzute, modificări constructive ale carburatorului și motorului [4—8]. Pentru depășirea inconvenientelor enumerate s-a pus problema transformării cărbunilor sau a altor resurse de materii prime în metanol și prelucrarea acestuia într-un combustibil convenabil avînd aceleași calități ca și benzina din petrol.

Începînd din 1960, odată cu prepararea zeoliților de tip sită moleculară, a fost posibilă și obținerea unor catalizatori cu performanțe ameliorate [8—11]. Astfel, s-au obținut catalizatori de tip zeolitic, cu stabilitate termică îmbunătățită, pentru cracarea produselor petroliere, și zeoliți superactivi și superselectivi. Unii dintre aceștia au proprietatea de a transforma unii compuși oxigenați, ca: alcoolii, eterii etc., în hidrocarburi.

Chim. CORNELIU ANTON COCIAȘU, Ministerul Industriei Chimice—București.
Dr. RADU RUSSU, ing. ILIE MUJA, ing. GABRIELA GHEORGHE, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării—Ploiești.

Obținerea primelor hidrocarburi din metanol datează din anul 1962, cînd Mattox, lucrînd cu un zeolit sintetic, a obținut prin deshidratarea acestuia, alături de eterul metilic, mici cantități de olefine inferioare C_2—C_5 [12]. Alți autori au obținut rezultate similare în prezența diferitelor forme cationice de zeoliți [13—16]. În anul 1974, s-au sintetizat hidrocarburi aromatice prin deshidratarea metanolului la temperaturi înalte cu pentaoxid de fosfor [17].

În Statele Unite ale Americii, firma Mobil Research and Development Cooperation a început un studiu sistematic atît al catalizatorilor, cît și al transformării metanolului sau a altor compuși într-un amestec de hidrocarburi, substituent al benzinei. Aceste cercetări au dus la elaborarea unui proces tehnologic ce va fi industrializat. Procedeul Mobil se caracterizează prin obținerea unei benzine sintetice cu cifră octanică Research, neaditivată, de 96,8, similară cu cea obținută prin prelucrarea petrolului. În amestecul de hidrocarburi se regăsesc atît cele alifatice, cît și cele aromatice, majoritatea cu puncte de fierbere în domeniul de distilare a benzinei [18]. Acest lucru a fost posibil prin utilizarea unei noi clase de zeoliți cu selectivitate de structură [18—20], care transformă metanolul cantitativ în hidrocarburi, după ecuația globală [2, 6]:

$$n\,CH_3OH \rightarrow (-CH_2-)_n + n\,H_2O$$

Catalizatorii

Obținerea benzinei din metanol, după cum s-a arătat, s-a datorat descoperirii unor aluminosilicați cristalini, care, printre altele, au proprietatea de a transforma unii compuși oxigenați în hidrocarburi alifatice și pe acestea în hidrocarburi aromatice. Acești catalizatori au un raport Si/Al care depășește 30, cît și proprietatea de a fi foarte activi chiar în prezența vaporilor de apă la temperaturi înalte, de exemplu în cursul regenerării.

Zeoliții cu raportul Si/Al de la 60 la 600 aparțin claselor ZSM-5, ZSM-11 și ZSM-12 [2, 21]. Cel mai indicat s-a dovedit zeolitul ZSM-5, care transformă metanolul în benzină de calitate superioară. Cercetătorii de la Mobil Oil și de la Politehnica din Zürich au determinat structura acestui zeolit prin spectroscopie cu raze X. Atomii de siliciu și de aluminiu sînt dispuși în tetraedre sub formă de lanțuri îmbinate, constituind un schelet cu două tipuri de cavități, ale căror intrări sînt determinate de cicluri din cîte 10 inele. Această configurație a tetraedrelor nu s-a mai întîlnit la zeoliții cunoscuți [19]. Acești zeoliți au un diametru al porilor intermediar între cei ai fajasitelor cu diametru mare și cei ai erionitului sau zeolitului A cu pori mici. Indicele de constrîngere, termen convențional ce exprimă performanțele catalitice, ale acestor zeoliți, definit de raportul următor, este cuprins între 1 și 12 [2]:

$$\text{Indice de constringere} = \frac{\log\,(\text{fracțiunea de } n\text{-hexan netransformat})}{\log\,(\text{fracțiunea de 3-metilpentan netransformat})}$$

Într-un brevet este descris un zeolit ZSM-5 activat cu un metal din grupele I—B, II—A, III—A, IV—A sau VIII, care transformă compușii cu oxigen în hidrocarburi aromatice [22].

Într-un alt brevet se indică activarea zeolitului cu baze Lewis sau Brönsted, în special cationi ai elementelor din grupa I sau V, ca, de exemplu: sodiu, potasiu, azot, fosfor ca atare sau sub formă de complex cationic [23].

Pentru conversia metanolului și a eterului metilic în olefine s-a propus același catalizator ZSM-5 activat cu fosfor și zinc [24], iar pentru conversia alcoolilor monohidroxilici inferiori și a eterilor lor s-a brevetat un catalizator HZSM-5 activat cu oxid de antimoniu [25, 26].

Metanolul și/sau eterul metilic se condensează catalitic cu formarea unui amestec de hidrocarburi aromatice polialchilate în prezența unui catalizator pe bază de mordenită dealuminizată [27]. Compușii menționați se pot converti la hidrocarburi superioare în prezența unui catalizator de sulfat de zirconiu pe suport de alumină, silice sau zirconie [28, 29].

Materiile prime

În prezența zeolitului ZSM-5, compuși organici cu heteroatomi, ca: alcoolii, mercaptanii, compușii cu sulf, produsele halogenate și/sau aminele, se transformă în alte produse chimice, mai cu seamă hidrocarburi aromatice [30].

Metanolul, etanolul, propanolul și eterii corespunzători se convertesc, în prezența zeolitului ZSM-5, la o benzină bogată în hidrocarburi aromatice. Procesul poate decurge în două sau mai multe etape [31, 32].

Metanolul sau eterul metilic se convertesc în olefine C_2—C_4 la temperatura de 316—482°C, în prezență de zeolit ZSM-5. Se adaugă un gaz inert, ca: azotul, hidrogenul sau vapori de apă, pentru a se diminua cantitatea de hidrocarburi aromatice [33].

În literatura de brevete este descrisă o metodă de transformare a unui amestec de aldehide cu lanț scurt, acizi carboxilici și hidrați de carbon, în alcooli alifatici, eteri, acetali și analogi ai acestora, în prezența unui zeolit cristalin la temperaturi ridicate. Se obține o benzină cu hidrocarburi aromatice grele și hidrocarburi alifatice gazoase, care îmbunătățesc formarea de hidrocarburi monociclice C_6 și C_{10} [34, 35].

Pentru conversia gazului de sinteză (amestec de $CO+H_2$), în două etape, s-a propus transformarea acestuia, într-o primă etapă, în metanol, peste un catalizator format din Zn—Cu—Cr—oxizi de lantan pe suport de gama—alumină. În a doua etapă, faza organică se convertește în benzină peste un catalizator HZSM-5 [36].

Conversia modificată a gazului de sinteză într-un amestec de metanol—eter metilic a făcut obiectul unui brevet [37], care descrie un procedeu prin care amestecul de monooxid de carbon și hidrogen, cu un raport mic H/CO, trece peste un catalizator acid de Zn—Cr sau Cu—Zn—Al, care îl transformă în metanol.

Un amestec de 90% vol. metanol și 10% vol. gaze naturale, formează peste un catalizator zeolitic Ni/H/ZSM-5, un amestec de 68% hidrocarburi C_5^+ (benzină cu cifră octanică 96,8 neaditivată), 19% C_4, 11% C_3 și 2% C_2+C_1 [38].

Într-un alt brevet [39] este descris un procedeu pentru conversia gazului de sinteză în metanol, care prin carbonilare cu monooxid de carbon, în prezența

unui catalizator adecvat, formează un amestec de acid acetic şi metanol. Acest amestec se trece peste un catalizator zeolitic de aromatizare. Se obţine un amestec de hidrocarburi lichide conţinînd hidrocarburi normale lichide şi hidrocarburi monociclice C_6 şi C_{10}.

În literatură sînt descrise scheme integrate de obţinere a benzinei sintetice pornind de la gazul natural sau cărbune.

Gazul natural este convertit cu abur în gaz de sinteză, care serveşte la sinteza metanolului în prezenţa unui catalizator specific. Metanolul se converteşte în hidrocarburi C_5^+ (benzină), gaz uşor şi apă. Apa sub formă de abur se reciclează. Fracţiunea de hidrocarburi, care conţine olefine uşoare şi izobutan, se alchilează, în prezenţa unui catalizator acid, pentru a se obţine o benzină cu conţinut de hidrocarburi cu cifră octanică ridicată. Aceasta se adaugă la hidrocarburile C_5^+. Gazul combustibil uşor (C_1 şi C_2) obţinut la conversia metanolului se reciclează la reformarea cu abur, şi LPG (C_3+C_4) se separă [40].

În cazul că se porneşte de la cărbune, acesta se gazifică la monoxid de carbon, hidrogen şi metan. Se separă monoxidul de carbon şi hidrogenul, care se transformă în metanol. Acesta se converteşte în prezenţa catalizatorului zeolitic în benzină sintetică cu cifră octanică ridicată, hidrocarburi uşoare şi apă. Olefinele C_3 şi C_4 se alchilează cu izobutan, pentru a se obţine o benzină alchilat. Cele două benzine se amestecă. Fracţiunea C_2^- rezultătă de la reformarea cu abur se adaugă la gazul de sinteză rezultat de la gazificarea cărbunilor [41, 42].

În afară de materiile prime enumerate şi eterii alifatici se pot converti, în prezenţa zeolitului HZSM-5, în alte produse chimice, în special hidrocarburi aromatice [43—45].

De asemenea, se pot converti în hidrocarburi, hidraţii de carbon separaţi din plante. Aceştia, prin hidroliză şi fermentare, se transformă în etanol, care peste catalizatorul ZSM-5 trece în hidrocarburi [46].

Pentru ridicarea cifrei octanice a benzinei sintetice obţinută printr-una din metodele menţionate se pot adăuga acesteia gaze naturale lichide [47].

Realizarea procesului

Transpunerea procesului la scară pilot şi instalaţie semiindustrială (demonstrativă) a fost posibilă după rezolvarea unor probleme de ordin tehnologic, legate de alegerea utilajelor, temperatură, presiune, viteza volumară, timpul de staţionare, preluarea căldurii de reacţie, distribuţia produselor de reacţie, optimizare etc.

Reacţia de transformare a metanolului în benzină este puternic exotermă, cu eliberarea a 412 kJ la 1 kg metanol reacţionat. Creşterea adiabatică a temperaturii poate ajunge la 600°C. Pentru preluarea acestei călduri de reacţie s-au folosit diverse tehnici. În cazul utilizării reactoarelor adiabatice cu strat fix de catalizator se folosesc două reactoare, pentru limitarea creşterii temperaturii [2, 5, 6, 20, 48]. În primul reactor are loc deshidratarea parţială a metanolului cu un catalizator de deshidratare, la un amestec în echilibru format din metanol, eter metilic şi apă. În această primă fază se pun în libertate 20% din căldura de reacţie. În al doilea reactor are loc transformarea amestecului în hidrocarburi şi apă. Pentru controlul temperaturii, în cel de-al doilea reactor se foloseşte un reciclu de hidrocarburi gazoase uşoare, care se introduce odată cu fluxul de reacţie. La un raport de scindare de 9/1 creşterea temperaturii este de circa 38°C. Efluentul care părăseşte reactorul se condensează, se separă apa şi hidrocarburile lichide, iar gazele se reciclează. Hidrocarburile lichide şi gazoase se prelucrează într-o instalaţie convenţională. Pentru obţinerea de benzină suplimentară, se fracţionează propilena, izobutanul şi butenele, care se alchilează după una dintre metodele cunoscute. În acest procedeu metanolul se transformă în 44% gr. hidrocarburi şi 54% gr. apă. Se formează cantităţi mici de produse secundare (CO, CO_2 şi cocs). Hidrocarburile formează benzina sintetică, din care după ce se adaugă propilena şi butenele alchilate se obţine o benzină cu o cifră octanică de 93, neaditivată. Randamentul de hidrocarburi totale obţinute este de 85% gr. Cantitatea de benzină alchilată este limitată de randamentul de propilenă şi butene. Excesul de izobutan se adaugă la LPG. Randamentul de LPG este de 13,6% gr. Restul de 1,4% este format din gaze uşoare, care pot fi folosite ca gaze combustibile sau se adaugă la SNG. În tabelul 1 sînt prezentate condiţiile de lucru şi randamentele obţinute cu metanol brut, iar în tabelul 2, proprietăţile tipice ale unei benzine stabilizate [6].

Tabelul 1

RANDAMENTE CU METANOL BRUT (METANOL CU 17% GR. APĂ)

Temperatura, °C	
— intrare	360
— ieşire	416
Presiunea, at.	21
Raport de reciclu	9,0
Viteza volumară,	3,0
Randament, % gr. pe încărcătură	
Metanol + eter metilic	0,0
Hidrocarburi	36,2
Apă	63,3
CO, CO_2	0,3
Cocs, altele	0,2
	100,0
Hidrocarburi, % gr	
Gaz uşor	1,4
Propan	5,5
Propenă	0,2
i-Butan	8,6
n-Butan	3,3
Butene	1,1
Benzine C_5^+	79,9
	100,0
Benzină (inclusiv alchilatul)	85,0 (93 R + + 0,9 *RVP*)
LPG	13,6
Gaz combustibil	1,4
	100,0

O îmbunătăţire a procesului a fost adusă prin utilizarea unui reactor catalitic în pat fluidizat în circulaţie, care are avantajul unei preluări mai bune a căldurii de reacţie, unei operări mai bune în condiţii izoterme, unui randament mediu mai bun în benzină, lucru uniform la activitate catalitică constantă (comparativ cu operaţia ciclică la reactorul cu strat fix), al unei importante reduceri a ciclului şi al posibilităţii

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE TIPICE ALE UNEI BENZINE FINALE

Componente, % gr	
Butani	2,7
Alchilat	3,2
Benzină sintetică C_5^+	94,1
	100,0
Compoziție, % vol.	
Parafine	51
Olefine	13
Naftene	8
Aromatice	28
	100,0
Cifră octanică Research	
Neaditivată	93
Aditivată cu plumb, 3 cm^3 TEP	100
Presiunea de vapori Reid	0,63
Densitatea specifică	0,730
Sulf, % gr.	lipsă
Azot, % gr.	lipsă
Coroziune, placă de cupru Å	1
Distilare ASTM, °C	
10%	46
30%	63
50%	92
90%	166

de a se recupera căldura de reacție, ca abur de proces la presiune înaltă [2, 18, 49—53]. Reactorul este prevăzut cu sisteme de recirculare și regenerare [18], manta de încălzire, știuțuri pentru termocupluri, inundare cu azot, în caz de avarie, sisteme de prelevarea probelor și inserția probei de capacitate. Temperatura se realizează cu 6 încălzitoare de zone, care mențin o temperatură egală cu zero între încălzitoare și suprafața reactorului, pentru a se împiedica pierderile de căldură. Metanolul se introduce pe la partea de jos a reactorului, prin intermediul unui distribuitor. Produsul și amestecul catalitic trec într-un separator, unde are loc separarea produsului de catalizatorul antrenat. Catalizatorul colectat este reciclat pe la partea de jos a reactorului printr-o coloană de recirculare externă. Azotul pentru fluidizare este introdus pe la vîrful secțiunii conice, pentru a produce mișcarea și recircularea catalizatorului. Separatorul este încălzit la 315°C, pentru a împiedica condensarea produsului. Catalizatorul se regenerează izoterm pe șarje, la un ritm de 10% din zestrea zilnică a catalizatorului din reactor. Transportul catalizatorului între reactor și regenerator este reglat în așa fel încît să se mențină o presiune diferențială constantă între cele două vase. Debitul de catalizator se măsoară prin intermediul unui orificiu calibrat pe linia de transfer. Regenerarea se controlează prin reglarea cantității de oxigen introduse. Se lucrează cu metanol brut, cu un conținut de 5—10% apă. Produsul de la separare se filtrează și se trece printr-un condensator în trei trepte. Pentru răcirea în primele două trepte se folosește apa industrială, în timp ce în a treia treaptă se folosește pentru răcire glicolul. Din prima treaptă se separă gazul ușor pentru recirculare. Din efluentul de la treapta a treia se separă gaze, hidrocarburi lichide și apă.

Procedeul în strat fluidizat este flexibil și se pot utiliza compuși heteroalifatici ca alcooli, compuși halogenați, sulfuri, amine, eteri și carbonili [3]. Se lucrează la o temperatură de 390—430°C, presiune de 1,5 — 3 at, viteza volumară a metanolului de 0,230—0,680 kg/h/0,450 kg catalizator, viteza superficială a gazului de 0,21—0,65 m/s și o compoziție de alimentare cu metanol de 83—100% gr. Procesul este controlat cu ajutorul unui cromatograf de gaze montat pe linie, cuplat cu un minicomputer. S-a atins o conversie maximă a metanolului (> 99,5% gr.) la o viteză superficială a gazului de 64 m/s.

Se obțin randamente stoichiometrice de hidrocarburi și apă. Hidrocarburile din fracțiunea de benzină C_5^+ reprezintă 60% gr. Alchilarea propenei și butenei cu izobutan mărește randamentul total de benzină cu 9 RVP (Reid Vapour Pressure) la 88% gr., superior randamentului obținut în cazul reactorului cu pat fix de catalizator [54].

În tabelul 3 se prezintă randamentele tipice obținute într-o instalație-pilot de 600 l/zi, iar în tabelul 4, proprietățile tipice ale unei benzine finisate [18].

Tabelul 3

RANDAMENTE DIN METANOL

Temperatura medie în patul de catalizator, °C	420
Presiunea, at	1,8
Viteza volumară,	1,0
Randamente în % gr. metanol pe șarjă	
Metanol + eter metilic	0,2
Hidrocarburi	43,5
Apă	56,0
CO, CO_2	0,1
Cocs, altele	0,2
Hidrocarburi obținute, % gr.	
Gaz ușor	5,6
Propan	5,9
Propilenă	5,0
i-Butan	14,5
n-Butan	1,7
Butene	7,3
Benzină C_5^+	60,0
	100,0
Benzină (inclusiv alchilatul) (96,8 cifră octanică Research neaditivată cu *TEP*, 9 *RVP*)	88,0
LPG	6,4
Gaz combustibil	5,6
	100,0

O problemă care a trebuit să fie rezolvată este aceea a reducerii conținutului de duren (1, 2, 4, 5-tetrametilbenzen), care, datorită punctului scăzut de congelare (79, 44°C), nu trebuie să depășească 4% gr., deși are o cifră octanică Research mai mare de 100 [5, 18, 55].

Mecanism de reacție. Termodinamică și cinetică

Cu toate cercetările întreprinse pînă în prezent, mecanismul de reacție este departe de a fi explicat în întregime. Datele prezentate în continuare se referă, în general, la testele efectuate în reactorul cu strat fluidizat. Chimismul reacției de transformare a metanolului în benzină a fost explicat de diverși cercetători. Astfel, Chang și Silvestri au stabilit mersul reacției prin variația timpului de contact cu trei ordine de mărime și prin studierea modificărilor care apar

Tabelul 4

PROPRIETĂȚILE TIPICE ALE UNEI BENZINE FINISATE

Componente, % gr.		
Butani		3,2
Alchilat		28,6
Benzină C_5^+		68,2
		100,0
Compoziție % gr.		
Parafine		56
Olefine		7
Naftene		4
Aromatice		33
		100,0
Octan	*Research*	*Motor*
Neaditivitate	96,8	87,4
Aditivată cu 3 cc TEP	102,6	95,8
Presiune de vapori Reid	9,0	
Gravitate specifică	0,730	
Sulf, %	lipsă	
Azot, %	lipsă	
Duren %	3,8	
Coroziune, placă de cupru Å	1	
Distilare ASTM, °C		
10%		47,22
30%		70,56
50%		102,78
90 *C*		169,44

în distribuția produselor. Ei au stabilit că în prima fază are loc o deshidratare rapidă, reversibilă, la eter metilic și apă:

$$2\,CH_3OH \rightleftharpoons CH_3-O-CH_3 + H_2O \qquad (1)$$

care apoi se convertește în olefine inferioare. Acestea, prin reacții de condensare, polimerizare și rearanjare, duc la formarea de hidrocarburi aromatice și parafine ramificate. Reacția se termină cu formarea de hidrocarburi C_{10}, din cauza deschiderii unice a porilor catalizatorului [32]. În acest scop s-au făcut studii de rezonanță magnetică nucleară (RMN) la diferitele faze ale transformării metanolului marcat cu carbon radioactiv C^{13} [56].

Salvador și Klading au studiat reacțiile care au loc la suprafața zeoliților H—Y și Na—Y cu metanolul, în domeniul de temperaturi de 20—350°C, utilizînd diverse tehnici, ca: spectroscopia în IR, cromatografia gaz-lichid, termogravimetria și determinarea izotermelor de adsorbție [57].

Mertens și Frioiant au demonstrat că molecula de metanol protonată $CH_3OH_2^+$ se formează printr-un mecanism de schimb de protoni:

$$\equiv Si-OH + CH_3OH \longrightarrow \equiv SiO^- + CH_3OH_2^+ \qquad (2)$$

$$CH_3OH_2^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_3O^+ \qquad (3)$$

care este intermediarul activ și în reacția de metoxilare:

$$\equiv Si-OH + CH_3OH_2^+ \longrightarrow \equiv Si-OCH_3 + H_3O^+ \qquad (4)$$

După reacția (3) trebuie să se țină seamă de doi parametri fundamentali: timpul de viață al speciilor promotate $\cdot\tau_p$ (inversul constantei de viteză în reacția 4) și timpul necesar pentru transformarea sa chimică în reacția produsului $\left(\equiv SiOCH_3\right)\tau_c$.

Gradul de transformare α al speciilor promotate se reprezintă sub forma:

$$\alpha = -\frac{\Delta n}{n} \qquad (1)$$

care se mai poate scrie:

$$\alpha = \frac{\tau_p}{\tau_c}$$

Se poate presupune că după teoria stării de tranziție, τ_c^{-1} (constanta de viteză pentru transformarea chimică) este în funcție de temperatura T și energia liberă de activare ΔF^*:

$$\tau_c^{-1} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta F^*/RT) \qquad (2)$$

în care:

k este constanta lui Boltzman;
h — constanta lui Plank;
R — constanta gazului perfect.

Prin combinarea celor două ecuații se obține:

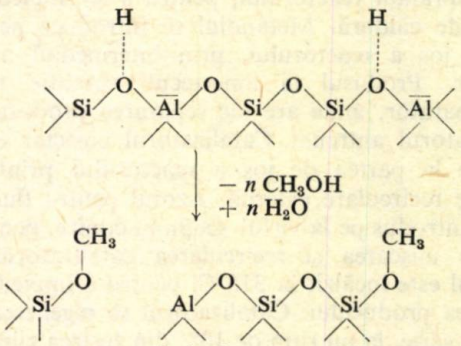
$$\Delta F^* = \ln\left(\frac{\tau_p \cdot kT}{h \cdot \alpha}\right) \cdot RT \qquad (3)$$

τ_p se obține experimental din semnalul rezonanței magnetice și α se estimează aproximativ din datele de adsorbție.

La temperatura ambiantă, metanolul se adsoarbe fizic la suprafața zeolitului, iar în cazul zeolitului HY prin legătura cu hidrogen.

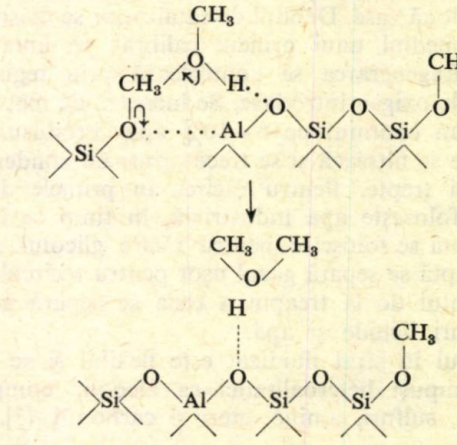
Formarea apei ca produs primar al reacției metanolului cu zeolitul decationat dovedește că la suprafața catalizatorului are loc esterificarea grupelor silanol. Formarea eterului metilic ca un produs al reacției secundare la suprafața metoxilată are loc prin interacțiunea grupelor metoxi una cu alta, după cum a propus Topcieva în cazul silicei și al aluminosilicei.

În treapta primară, între 20 și 130°C suprafața zeolitului HY este complet metoxilată. Astfel, fiecare grupare oxidril este înlocuită prin grupări metoxi stabile:



(5)

La temperaturi înalte, grupările metoxi reacționează cu moleculele de metanol, care umplu cavitățile catalizatorului:



(6)

De la temperatura de 120°C se observă formarea de eter metilic, care atinge un maxim la 210°C. La temperaturi mai înalte (> 240°C) au loc reacții secundare cu formare de produse gazoase, în care predomină butanul și propena. În domeniul de temperaturi studiat nu s-a pus în evidență nici o reacție chimică a metanolului pe zeolitul NaY, ceea ce duce la concluzia că deshidratarea acestuia are loc pe centrii acizi Brönsted [57].

La o temperatură mai înaltă (200—300°C), eterul metilic se deshidratează cu formare de etenă [58]:

$$CH_3-O-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O \qquad (7)$$

Acest mecanism poate fi intramolecular sau intermolecular.

Studii mai amănunțite cu carbon marcat ($^{13}CH_3-O-CH_3$) și utilizarea unor tehnici fine izotopice, ca spectrometria de masă, rezonanță, cromatografie cuplată etc., au confirmat mecanismul reacției 7. Se pare că la viteze volumare foarte mari etena, care este un component foarte reactiv, poate fi pusă în evidență în produsele rezultate în cursul reacției. În condițiile de lucru obținute, la viteze volumare în jurul unității, etena se transformă rapid pe centrii acizi ai catalizatorului:

$$CH_2=CH_2 + HO-Zeolit \longrightarrow CH_3-CH_2^+ \cdots O\ Zeolit^- \qquad (8)$$

Intermediarul de reacție poate evolua în două sensuri: fie spre formarea unui eter superior, component cu o bazicitate ridicată, deci foarte probabil, fie spre alchilarea unei molecule de etenă cu formarea unei hidrocarburi liniare nesaturate superioare:

$$CH_3-CH_2^+ \cdots O\ Zeolit^- + CH_3OH \longrightarrow CH_3-CH_2-O-CH_3 + HO\ Zeolit \qquad (9)$$

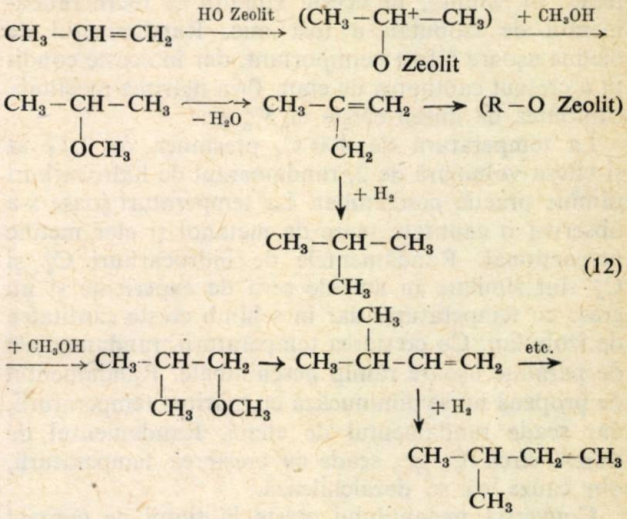
$$CH_3-CH_2^+ \cdots O\ Zeolit^- + CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3=CH_2 + HO\ Zeolit \qquad (10)$$

În unele cazuri s-a putut pune în evidență prezența metiletileterului care se deshidratează cu formarea de propenă:

$$CH_3-CH_2-O-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + H_2O \qquad (11)$$

După mecanismul de reacție (11), în condiții de viteză volumară mare (conversie redusă), în produsele de reacție componenții principali ar trebui să fie propena, butenele și etena, lucru care a fost confirmat experimental [59].

Altă variantă a mecanismului de reacție presupune hidrogenarea propenei la propan, fie prin transfer de hidrogen de la alte olefine, fie din reacțiile de formare a eterilor superiori sau a olefinelor superioare. În reacția de transformare a metanolului raportul propan: propenă în amestecul de hidrocarburi este un indicator al gradului de reacție realizat, care servește la reglarea și optimizarea procesului [18]. Ionul de carboniu secundar este mai stabil decît cel primar și, în general, în reacțiile de formare a componenților superiori ultimul reacționează cu formarea unor hidrocarburi ramificate, după schema:



(12)

Acest mecanism de reacție explică formarea unor componenți puși în evidență în produsele de reacție. Alături de aceștia se mai formează parafine liniare, compuși aromatici, după cum se va arăta în continuare, al căror mecanism de formare este mai greu de explicat prin reacții succesive, datorită unor procese simultane de ciclizare, transfer de hidrogen și, eventual, chiar de izomerizare.

S-a constatat experimental că în domeniul de temperaturi cuprins între 300 și 400°C se formează, simultan, hidrocarburi aromatice și alifatice liniare. Există unele indicații că toate reacțiile se produc cu participarea etapei de „metanolare" la interfața catalizatorului, după care „se desprind" de pe centrii activi produsele finale de reacție.

La temperatura de 370°C, la presiunea și viteza volumară egale cu unitatea, randamentele în hidrocarburi alifatice și aromatice sînt de 42, respectiv 11% gr. Hidrocarburile C_4^+ scad de la 85 la 80% gr. din cantitatea de hidrocarburi alifatice, în timp ce hidrocarburile C_5^+ sînt în proporție de 62% gr. Randamentul de izobutan scade de la 16 la 10% gr. Propanul, de la circa 4% gr., scade la 3% gr., la o cantitate mai mare de metanol luat în lucru. Se formează cantități mici de metan, etan și *n*-butan. Cantitatea de etenă, propenă și butene crește cu mărirea cantității de metanol. Procentul de duren crește de la circa 2 la 3% gr. Se formează cantități mici de monoxid de carbon, dioxid de carbon și hidrogen, dar produsele primare sînt hidrocarburile și apa.

Parafinele primare C_5^+ sînt izopentanul, *n*-hexanul și metilpentanii. Sînt prezente cantități mici de circa 2—3% gr. din totalul hidrocarburilor de pentene și hexene. Suma hidrocarburilor C_7-C_9 PON (parafine, olefine și naftene) este importantă, dar PON superior (C_{10}^+) este în cantitate mică. Metilbenzenii constituie cea mai mare parte a hidrocarburilor aromatice. În produsele de reacție nu s-a identificat benzen, deoarece acesta se alchilează ușor în prezența catalizatorului la temperatura de lucru. În schimb s-au identificat numai cantități mici de etil- și propilbenzen.

Randamentele au fost studiate la temperatura de 370°C, presiunea de 1,75 at și viteza volumară de

$2h^{-1}$. Randamentele de hidrocarburi alifatice şi aromatice ca şi C_4^+ şi C_5^+ sînt aceleaşi, ca şi în cazul redat. În schimb, în aceste condiţii de lucru randamentul de izobutan a fost mic. Randamentul de olefine uşoare a fost neimportant, dar în aceste condiţii a crescut cantitatea de etan. Prin mărirea presiunii, cantitatea de duren creşte la 5% gr.

La temperatura de 400°C, presiunea de 1,77 at şi viteza volumară de 2, randamentul de hidrocarburi rămîne practic neschimbat. La temperaturi joase s-a observat o cantitate mare de metanol şi eter metilic nereacţionat. Randamentele de hidrocarburi C_4^+ şi C_5^+ sînt similare în ambele serii de experienţe şi nu cresc cu temperatura, dar în schimb creşte cantitatea de izobutan. Cu creşterea temperaturii, randamentele de parafine uşoare rămîn neschimbate. Randamentul de propenă nu se diminuează cu mărirea temperaturii, dar scade randamentul de etenă. Randamentul de duren, circa 3% gr., scade cu creşterea temperaturii, din cauză că se dezalchilează.

Conversia metanolului creşte la timpi de contact mai mari (reciproca vitezei volumare) şi cu ridicarea temperaturii. S-a constatat experimental că pentru fiecare creştere a temperaturii cu 10°C, viteza de reacţie se măreşte aproximativ cu un factor de 1,77. Pentru a se păstra activitatea catalizatorului în timpul lucrului, se corectează viteza volumară şi diluţia gazului inert pentru regenerare. Activitatea catalizatorului scade atît datorită depunerii cocsului, cît şi măririi timpului de staţionare a aburului. Activitatea catalizatorului se poate restabili în cea mai mare parte prin regenerare. Pentru corectarea activităţii catalizatorului se aplică relaţia:

$$S_c = \frac{rS}{\eta} \tag{4}$$

în care:

S_c este corecţia vitezei volumare;

S — viteza volumară experimentală;

r — factorul de diluţie $= \dfrac{\text{moli de reactant} + \text{moli de diluant}}{\text{moli de reactant}}$

η — activitatea relativă a catalizatorului, exprimată ca funcţie de activitatea iniţială η_0.

Pentru a se exprima dezactivarea catalizatorului se utilizează o funcţie exponenţială de forma:

$$\eta = \eta_0^{e^{-mz}} \tag{5}$$

în care:

m este constanta de dezactivare;

z — $\dfrac{\text{metanol transformat}}{\text{greutate catalizator}} \cdot 110$;

m — factor pentru dezactivarea ireversibilă.

Z, calculat pentru dezactivarea catalizatorului într-un ciclu dat pentru formarea cocsului, depinde de cantitatea de metanol transformat pe unitatea calculată de catalizator.

Scăderea ireversibilă a activităţii catalizatorului în contact cu vaporii de apă se datorează formării acestora în cursul conversiei metanolului în benzină. Relaţia (5) nu se aplică în cazul dezactivării ireversibile. În cazul dezactivării ireversibile factorul m s-a calculat a fi 0,06.

Prin mărirea presiunii creşte conversia de metanol. La aceeaşi viteză volumară, timp de staţionare al vaporilor şi 3,5 at, conversia este 4,4 ori mai mare decît la presiunea atmosferică. Creşterea observată este de circa 1,4, ceea ce dovedeşte inhibiţia ativităţii catalitice prin absorbţia reactanţilor şi/sau a produselor de reacţie la suprafaţa catalizatorului la presiuni înalte.

În studiul experimental s-a observat că concentraţia metanolului, a eterului metilic şi a apei la ieşirea din reactor corespunde valorilor echilibrului termodinamic.

Creşterea conversiei de metanol cu creşterea presiunii este mai puţin considerabilă, ca aceea de ordinul 1 cinetic. Pentru calculul efectelor de inhibare datorită absorbţiei reactanţilor şi/sau produselor rezultate se utilizează o ecuaţie simplă de tipul $1/(1+K_AP_A)$. În această ecuaţie K_A este o constantă de adsorbţie şi P_A este suma presiunilor parţiale ale metanolului, eterului metilic şi apei. Un alt termen $\varnothing/\varnothing_0$ a fost introdus pentru calculul ambelor inhibiţii şi este definit de următoarea ecuaţie:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{(1 + K_AP_{A_0})}{(1 + K_AP_A)} \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{1}{S_c} \tag{6}$$

în care:

P_{A_0} este suma presiunilor parţiale ale metanului, eterului metilic şi apei în condiţii arbitrare de referinţă (400°C şi 1 at);

ρ_0 — densitarea gazului în condiţiile de referinţă alese;

P_A şi ρ — suma presiunilor parţiale şi densitatea gazului în condiţii arbitrare de temperatură şi presiune;

S_c este corecţia pentru viteza volumară.

Prin aplicarea ecuaţiei de stare a gazului perfect în condiţii de referinţă (400°C şi 1 at), ecuaţia (6) devine:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{(1 + K_A)P}{(1 + K_AP_A)} \cdot \left(\frac{400 + 480}{t + 480}\right) \cdot \frac{1}{S_c} \tag{7}$$

în care t este temperatura, °C.

Cînd condiţiile de referinţă sînt $t = 400$°C şi $P = 1$ at, se poate scrie:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{1}{S_c} \tag{8}$$

Valoarea numerică a lui K_A s-a calculat a fi 1,5. În ceea ce priveşte efectele temperaturii şi presiunii asupra coselectivităţii, s-a constatat că randamentele de hidrocarburi C_5^+ scad cu creşterea temperaturii, în timp ce randamentele de olefine uşoare cresc datorită cracării benzinei la temperaturi mai înalte. La mărirea presiunii selectivitatea benzinei creşte, în timp ce la olefine uşoare scade.

Concluzii

Materialul prezentat s-a referit, mai ales, la aspectele ştiinţifice ale transformării metanolului în benzină. Din cele prezentate, şi după cum se vor vedea ulterior reiese că s-au obţinut rezultate satisfăcătoare, care vor fi transpuse la scară semiindustrială. Acest lucru a fost posibil prin descoperirea şi selecţionarea unor catalizatori — zeoliţi sintetici —, care în condiţii de lucru relativ moderate sînt capabili să transforme metanolul în benzină auto de bună calitate, ceea ce deschide noi perspective pentru rezolvarea unor probleme energetice.

Bibliografie

1. PICHLER, H. şi SCHULZ, H. Chem. Ing. Techn. **42**, nr. 18, 1970, p. 1162.
2. VOLTZ, S. E. şi WISE, J. J. in Methanol Technology and Application in Motor Fuels, Editor J. K. Paul, Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge; New Jersey U.S.A., 1978, p. 375.
3. BARATZ, B., QULETTE, R., PARK, W. şi STOKES, B., idem **2**, p. 107.
4. NIAC, G. Rev. Chim. **29**, nr. 1, 1978, p. 28.
5. WISE, J. J. şi SILVESTRI, A. J. Referat prezentat la cea de-a treia Conferinţă internaţională de gazificare şi lichefiere a cărbunilor, Universitatea din Pittsburg, 3—5 aug. 1976.
6. MEISEL, S. L., MC. CULLOUGH, J. P., LECHTHALER, C. H. şi WEISZ, P. B., Chemtech. nr. 6, 1976, p. 86.
7. SUCIU, GH. C., Petrochimie, energie, petrol. Ed. ştiinţifică şi enciclopedică. Colecţia „Ştiinţa pentru toţi" nr. 97, 1980.
8. BAKRER, R. M., Endeavour, nr. 23, 1964, p. 22.
9. BRECK, D. W., J. Chem. Educ. **41**, nr. 12, 1976, p. 678.
10. UYTERHOVEN, J. B. şi CRISTIER, L. G., J. Phis. Chem. **69**, nr. 2, 1965, p. 2 117.
11. WEISZ, P. B. şi FRILETTE, J. V., J. Catalysis nr. 1, 1962, p. 307.
12. MATTOX, W. J. Brevet S.U.A. 3036134, 1962
13. HEIBA, E. I şi LANDIS, P. S. J. Catalysis, nr. 3, 1964, p. 471.
14. SWABB, E. A. şi GATES, B. G., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, nr. 11, 1972, p. 540.
15. TOPCIEVA, D. V., KUBASOV, A. A. şi DAO, T. V., Khimia 27, 1972, p. 628.
16. VENUTO, P. B. şi LANDIS, P. S. Advances in Catalysis **18**, 1968, p. 303.
17. PEARSON, D. E. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974, p. 397.
18. LEE, W., MAZIUK, J. şi THIEMANN, W. K. Referat prezentat la cel de-al 26-lea Congres GMK, Berlin, 4—6 oct. 1978.
19. * * * La Recherche (Franţa), nr. 91, 1978, p. 671.
20. MEISSEL, S. L şi MC. CULLOGH, J. P. 174 Nat. Meeting Amer. Chem. Soc. Chicago III, aug., 1977.
21. CHANG, C. D., SILVESTRI, A. J. şi SMITH, R. L. Brevet S.U.A. 3894103, 1975.
22. CHANG, C. D., LANG, W. H. şi SILVESTRI, A. J. Brevet S.U.A. 3894104, 1975.
23. CHANG, C. D. şi LANG, W. H., Brevet S.U.A. 3899544, 1975.
24. KALDING, W. W. şi BUTTER, S. A. Brevet S.U.A. 3911041, 1975.
25. BUTTER, S. A. Brevet S.U.A. 3979472, 1976.
26. CHEN, N. Y. şi REAGAN, W. J. Brevet S.U.A. 4049735, 1977.
27. GIVENS, E. N., PLANK, C. J. şi ROSINSKI, E. J. Brevet S.U.A. 4052472, 1977.
28. HARGIS, D. C. şi KEHOE, L. J. Brevet S.U.A. 4072732, 1978.
29. DUANE, C. H. şi LAWRENCE, J. K. Brevet S.U.A. 4072733, 1978.
30. BUTTER, S. A., JUREWICZ, A. T. şi KAEDING, W. W. Brevet S.U.A. 3894107, 1975.
31. CHANG, C. D., SILVESTRI, A. J. şi SMITH, R. L. Brevet S.U.A. 3928483, 1975.
32. CHANG, C. D. şi SILVESTRI, A. J. J. Catalysis, **33**, nr. 1, 1977, p. 249.
33. CHANG, C. D. LANG, W. H., LAGO, R. M. şi SILVESTRI, A. J. Brevet R.F.G. 2615150, 1957.
34. CHANG, C. D., LANG, W. H. şi SILVESTRI, A. J. Brevet S.U.A. 3998898, 1975.
35. CHANG, C. D., LANG, W. H. şi SILVESTRI, A. J. Brevet S.U.A. 3907915, 1975.
36. CHANG, C. D. şi SILVESTRI, A. J. Brevet S.U.A. 3894102, 1975.
37. ZAHNER, J. C. Brevet S.U.A. 4011275, 1977.
38. GARWOOD, W. E. MANZONI, J. A., WHYTE, Jr. T. F. şi WISE, J.J. Brevet S.U.A. 3965205, 1976.
39. CHANG, C. D. Brevet S.U.A. 4039600, 1977.
40. GARWOOD, W. E., JACOB, S. M., KUO, J. C. şi WISE, J. J., Brevet S.U.A. 4048250, 1977.
41. GARWOOD, W. E., JACOB, S. M., KUO, J. C. şi WISE J. J., Brevet S.U.A. 3972958, 1976.
42. GARWOOD, W. E., JACOB, S. M., KUO, J. C. şi WISE, J. J., Brevet S.U.A. 4049734, 1974.
43. CHANG, C. D., LANG, W. H. şi SILVESTRI, A. J., Brevet S.U.A. 3894106, 1975.
44. CHANG, C. D., LANG. W. H. şi SILVESTRI, A. J., Brevet S.U.A. 4052479, 1977.
45. CHANG, C. D. şi GROVER, S. S., Brevet S.U.A., 4058576, 1977.
46. CHEN, N. Y. Brevet S.U.A. 3936353, 1976.
47. WHYTE, T. E. şi WISE, J. J. Brevet S.U.A., 3904508, 1975.
48. DAVIDUK, N., MAZIUK, J. şi WISE, J. J., Eleventh Intersociety Energy Engineering Conferince., Sararatono (Nevada) 12—17 sept. 1976, 1, p. 320.
49. OWEN, H. şi VENUTO, P. B. Brevet S.U.A. 3969426, 1976.
50. DWYER, F. G., HANSON, F. V., şi SCHWARTZ, A. B. Brevet S.U.A. 4035430, 1977.
51. CHANG, C. D., SILVESTRI, A. J. şi ZAHNER, J. C. Brevet S.U.A 4044061, 1977.
52. DAVIDUK, N. şi SINTA. M. T. Brevet S.U.A. 3998899, 1976.
53. OWEN, H. şi VENUTO, P. B., Brevet S.U.A. 4046825, 1977.
54. WISE, J. J. şi SILVESTRI, A. J. Oil and Gas **74**, 1976, p. 140.
55. CHANG., C. D., SILVESTRI, A. J. şi SMITH, R. L. Brevet S.U.A. 3894105, 1975.
56. VEDRINE, E. C., J. Catalysis **53**, nr. 40, 1978, p. 40.
57. SALVADOR, P. şi KLADING, W., J. Chem. Soc. Faraday I., **73**, nr. 8, 1977, p. 1 153.
58. MONDIŞ, M., Informations Chimie nr. 76, april 1978, p. 165.
59. CHANG, C. D. şi SILVESTRI, A. J. Brevet Belgia 818709, 1976.

* * *

cronică

Sesiunea anuală DECHEMA, Frankfurt am Main, 14—15 mai 1981

Asociaţia pentru ingineria chimică (Deutsche Gesellschaft für chemische Apparatenwesen-DECHEMA) din R. F. Germania va ţine în zilele de 14 şi 15 mai 1981 sesiunea anuală la Frankfurt am Main. La această manifestare vor participa specialişti din industria chimică, industria constructoare de aparate, maşini şi instalaţii chimice şi din domeniul ştiinţei.

Cele două lucrări plenare din prima zi vor trata următoarele probleme:

— Bioritmul uman.

— Platforme plutitoare pentru extracţia materiilor prime din mare.

Lucrările se vor desfăşura în cadrul a şapte secţii şi anume:

1. Chimia tehnică
2. Tehnica de conducere a proceselor
3. Procedee nepoluante în industria chimică.
4. Biotehnologia, noi tendinţe. Procese biotehnologice. Prelucrarea bioproduselor.
5. Noi maşini, aparate şi instalaţii
6. Materiale de construcţie.
7. Securitatea muncii: exploziile de pulberi.

GHEORGHE SZÉKELY
BOGDAN SĂCĂRESCU
POMPILIU POPEȚI

Considerații asupra condiționării detergenților la rece

III. Maturarea prin fluidizare a detergenților condiționați la rece

C.Z. 661.185

S-au determinat la scară micropilot, parametrii procesului de fluidizare, cu scopul maturării detergenților obținuți prin procedeul pulverizării-neutralizării-cristalizării la rece. Astfel s-a obținut accelerarea formării structurilor cristaline hidratate definitive ale detergenților. Pe baza acestor rezultate a devenit posibil dimensionarea unui aparat industrial similar.

The parameters of the fluidization process, in view of the maturation of detergents obtained by a cold pulverization — neutralization — crystallization process, were determined on micropilot scale. In this way, the acceleration of the formation of final hydrated crystalline structures was obtained. On the basis of these results, it became possible to scale-up a similar commercial unit.

Определились в микропилотном масштабе, параметры процесса кипящего слоя, с целью созревания моющих средств, полученных способом распыления нейтрализации-кристализации на холоду.
Так получилось ускорение формировки кристаллических гидратированных окончательных струкутр промывных средств. На основе этих результатов становилось возможным определение размеров подобного промышленного аппарата.

În scopul fabricării detergenților de calitate superioară pentru spălarea țesăturilor textile moderne, s-au impus pe plan mondial procedeele tehnologice de amestecare-pulverizare-neutralizare la rece. Aceste procedee se înscriu pe linia realizării unor tehnologii nepoluante și cu un consum mic de energie.

Peste un suport de săruri anorganice, format din amestecuri, în proporții diferite, de tripolifosfat, sulfat și carbonat de sodiu, uneori cu adaos ulterior de perborat de sodiu, s-au realizat detergenți conținînd compoziții ternare sau binare de tenside anionice, neionice și săpun, pulverizînd acid dodecilbenzensulfonic, produse polietoxilate și acizi grași, avînd conținutul total de substanțe active, cuprins între 15 și 20% gr., raportat la detergenții obținuți [1, 2].

Produsele obținute la temperatura de +40—+50°C prin acest procedeu nu corespund imediat ca aspect, structură cristalină și proprietăți de curgere; pentru ca transformările structurale să aibă loc, este necesară depozitarea la temperatura ambiantă, timp de minimum 24 de ore, după care aspectul detergentului este cel comercial.

Pentru a nu ocupa în mod irațional aparate tehnologice, pentru a realiza un flux tehnologic continuu și care să nu necesite, pe de altă parte, spații mari de depozitare interfazică (maturare) s-au căutat metode convenabile de accelerare a procesului de „maturare" pentru obținerea structurii finale ale produselor.

În ipoteza disponibilității unor surse de frig, o serie de detergenți realizați prin această tehnologie au fost supuși, imediat după fabricare, unor probe de răcire bruscă la —10°C, de la +40—+50°C, temperatura pe care a avut-o produsul la sfîrșitul pulverizării componentelor lichide. Această temperatură ridicată după pulverizare s-a datorat, în special, exotermicității reacțiilor de neutralizare a acizilor alchilbenzensulfonici, precum și a acizilor grași (în situ) și efectului termic de cristalizare, cu proporții molare diferite de apă, a sărurilor anorganice tehnice anhidre folosite [1]. În compartimentul de frig al unui aparat frigorific, probele au fost menținute la — 10°C perioade diferite de timp, între 15 și 120 min. La probele astfel răcite (după readucerea lor la temperatura ambiantă), s-a efectuat analiza granulometrică și s-a determinat greutatea volumetrică, care au rămas constante, înainte și după răcire. Deși analiza granulometrică nu indică o îmbunătățire a granulației, aspectul produsului păstrat la — 10°C, timp de 60, respectiv 120 min., devine mai bun; nu se aglomerează și are proprietăți de curgere corespunzătoare, totodată, structura cristalină a produsului se definitivează, el devenind mai „uscat". Aspectul general al produselor este identic cu cel al probelor păstrate la aer, la

Ing. GHEORGHE SZÉKELY, ing. BOGDAN SĂCĂRESCU și ing. POMPILIU POPEȚI, ICECHIM, Laboratorul de detergenți — Timișoara.

temperatura mediului ambiant, timp de 24 de ore (maturarea în timp).

O metodă mai elegantă, ieftină şi cu consum minim de energie este, însă, maturarea produselor condiţionate prin fluidizare cu aer rece, metodă adoptată de autori. Rezultatele experimentale obţinute sînt întrutotul satisfăcătoare.

1. Dinamica stratului fluidizat

Detergenţii obţinuţi prin condiţionarea la rece se pot considera, atît teoretic, cît şi practic, adecvaţi prelucrării printr-un proces de accelerare a cristalizării, prin fluidizare. Într-un curent de gaz ce trece de jos în sus, printr-o coloană verticală, umplută cu granule pînă la o anumită înălţime, apar pierderi de presiune în stratul fix: Δp_s, care sînt în funcţie de viteza gazului şi de caracteristicile stratului. Prin mărirea vitezei gazului cresc, evident, pierderile de presiune, pînă ce începe stratul de granule să se expandeze [3, — 6], ajungînd la înălţimea patului L_e:

$$\Delta P_e = L_e\,(1-\varepsilon_e)\,(\rho_S-\rho_g)\,g \qquad (1)$$

stratul trece, deci, de la porozitatea iniţială a solidului ε_s la valoarea ε_e, viteza gazului avînd în acest caz valoarea w_e, superioară valorilor w_S, din patul fix. Privind fenomenul în mod analitic, dacă viteza gazului creşte mai departe la valoarea w_f, porozitatea patului ajunge la valoarea ε_f, patul expandîndu-se în continuare, şi se atinge începutul regimului de fluidizare [7]. În realitate, la această fază stratul se găseşte în stare semifluidă, ceea ce se poate dovedi, aplicînd experimental o sursă de vibraţii, şi anume: sub influenţa vibraţiei solidul prin care trece aerul, se comportă ca un lichid vîscos.

Dacă viteza gazului creşte mai departe cu o valoare mică, se atinge valoarea w_{fl}, stratul avînd porozitatea ε_{fl}, sistemul fiind în regim de fluidizare liniştită, iar particulele se mişcă individual în interiorul coloanei.

La micşorarea vitezei gazului, fenomenele sînt total reversibile.

În schimb, la mărirea în continuare a vitezei gazului pînă la valoarea w_{ft}, coloana expandează şi mai mult, particulele de solid se vor mişca mai intensiv, porozitatea va creşte pînă la valoarea ε_{ft}, căderea de presiune Δp_{ft} putînd fi calculată şi în acest caz, ca şi în cazul fluidizării liniştite, prin relaţia: (1), fenomenul constituind fluidizarea turbulentă.

Domeniul vitezelor de fluidizare (de la viteza limită minimă de fluidizare liniştită pînă la valoarea vitezei minime de transport) pentru particulele cu diametrul de circa 0,3 mm este mare, avînd o extindere de 40 — 70 ori valoarea vitezei limite minime de fluidizare, în cazul unor granule de cuarţ [8], iar pentru particule extrem de mici ($\varnothing$ = 0,05 mm), domeniul de extindere devine de ordinul sutelor.

La atingerea valorii w_f a vitezei gazului, se obţine de fapt o viteză critică la care rezistenţa hidraulică a patului este egală cu greutatea lui proprie. Pentru un caz ideal, considerînd particulele sferice şi de acelaşi diametru, admiţînd o porozitate medie a patului fix $\varepsilon_s = 0{,}4$, se foloseşte pentru calculul valorii w_f, ecuaţia:

$$\mathrm{Re}_f = \frac{\mathrm{Ar}}{1400 + 5{,}22\sqrt{Ar}} \qquad (2)$$

şi unde:

$$\mathrm{Re}_f = \frac{w_f \cdot d}{\gamma_g} \qquad (3)$$

Pentru gaze avînd valoarea $\rho_g \ll \rho_s$, cifra lui Arhimede se poate calcula, conform [3], prin relaţia:

$$\mathrm{Ar} = \frac{d^3 \cdot \rho_S \cdot g}{\gamma_g^2 \cdot \rho_g} \qquad (4)$$

În literatura de specialitate [7] se mai dau nomograme pentru calcularea pierderilor de presiune la fluidizare, atît în regim de fluidizare liniştită, cît şi în cea turbulentă, în funcţie de viteza fluidului (w_{fl}, respectiv w_{ft}), în funcţie de porozitate (ε_{fl}, respectiv ε_{ft}), în funcţie de diametrul particulelor (d) şi de factorul geometric de formă ($\varnothing$), respectiv în funcţie de diametrul nominal al tubului de fluidizare etc. Factorul geometric de formă $\varnothing$ are o valoare egală cu unitatea pentru sfere perfecte, respectiv, în general, are valoarea:

$$\varnothing = \sqrt{0{,}207\,\frac{A}{V^{2/3}}} \qquad (5)$$

(sau valori echivalente în cazul nomogramelor construite în unităţi de măsură anglo-saxone).

Datorită expandării produse la fluidizare, se poate scrie ecuaţia [3]:

$$L_{fl} = \frac{1-\varepsilon_s}{1-\varepsilon_{fl}} \cdot L \qquad (6)$$

Se mai menţionează că pentru limitarea superioară a domeniului de fluidizare, se mai poate calcula $w_{cr\,a}$, cînd particulele încep să fie transportate pneumatic de curentul de gaze [3], din relaţia:

$$\mathrm{Re}_{cr\,a} = \frac{\mathrm{Ar}}{18 + 0{,}61 \cdot \sqrt{\mathrm{Ar}}} \qquad (7)$$

în care:

$$\mathrm{Re}_{cr\,a} = \frac{w_{cr\,a} \cdot d \cdot \rho_g}{\eta_g} \qquad (8)$$

2. Partea experimentală şi discutarea rezultatelor

Pe baza principiilor generale de construcţie a unui aparat de fluidizare [3, 7, 9—11], s-a realizat o instalaţie micropilot de fluidizare adecvată maturării detergenţilor obţinuţi prin amestecare—pulverizare—neutralizare (fig. 1). În principiu, instalaţia constă dintr-un ventilator centrifugal monoaspirant de aer (*1*), pe refularea ventilatorului fiind montat tubul de fluidizare din sticlă şi oţel, prevăzut cu un grătar cu sită, tubul de fluidizare (*2*), a fost legat la un ciclon (*3*) de separare a particulelor fine antrenate din coloana (*2*) în timpul procesului de fluidizare.

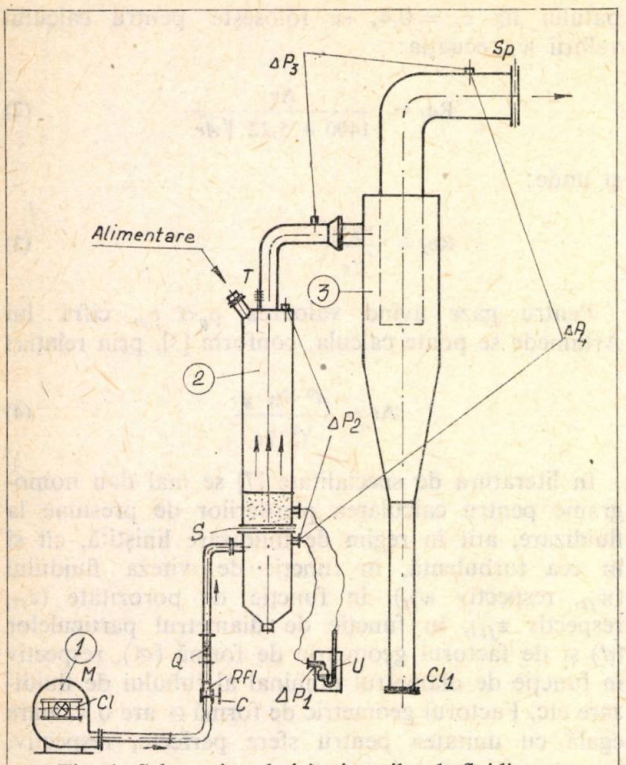


Fig. 1. Schema instalației micropilot de fluidizare:

1 — ventilator centrifugal monoaspirant de aer; *2* — tub de fluidizare din sticlă; *3* — ciclon de separarea particulelor fine; *C* — clemă de reglaj; *Cl* — clapetă de reglaj; Cl_1 — clapetă de golirea ciclonului; *M* — motor electric; Δp_{1-4} — poziții pentru măsurarea diferențelor de presiune; *Q* — debitmetru pentru aer; R_{fl} — racord flexibil; *S* — sită din V₂A (pe grătar); *Sp* — sită de protecție; *T* — termometru; *U* — tub „U" pentru măsurarea diferențelor de presiune

Parametrii instalației micropilot de fluidizare sînt:

Temperatura aerului de fluidizare:	+20 — +21°C
Diametrul cilindrului de fluidizare:	156 mm
Secțiunea transversală a tubului:	$F = 1{,}91 \cdot 10^{-2}$ m²
Înălțimea tubului de fluidizare:	700 mm
Sita folosită:	6 000 ochiuri/cm²
Rezistențele hidraulice determinate pe instalația goală:	
Δp sită (Δp_1):	4 mm H_2O
Δp coloană goală + sită (Δp_2):	12 mm H_2O
Δp ciclon (Δp_3):	28 mm H_2O
Δp sistem (inclusiv ciclon) (Δp_4):	115—120 mm H_2O în cazul coloanei umplute cu 500 g detergent, imediat sub viteza minimă de fluidizare
Cantitatea de detergent granulat folosită:	500; 1000; 2000 g
Fracțiunea inițială supusă fluidizării:	$0{,}2 < d < 1{,}2$ mm
Greutatea volumetrică a detergentului:	700—800 kg/m³
Înălțimea de fluidizare corespunzătoare:	100 mm
Viteza gazului la limita fluidizării (viteza minimă de fluidizare):	$w_f = 0{,}1$ m/s
Viteza critică de antrenare a particulelor solide (viteza minimă de transport pneumatic):	$w_{cra} = 2{,}5$ m/s
Înălțimea patului fix:	40—50 mm
Porozitatea patului fix:	$\varepsilon_S = 0{,}4—0{,}5$
Porozitatea patului fluidizat:	$\varepsilon_{fl} = 0{,}65—0{,}70$

(valorile ε_S și ε_{fl} fiind în funcție de greutatea volumetrică a detergenților).

S-a urmărit rezistența mecanică a granulelor unor produse-model, care au fost supuse procesului de maturare prin fluidizare, variind timpul de fluidizare.

O substanță-model folosită a avut un conținut de 17,0% substanță activă totală, formată din trei componente: 7,0% sarea de sodiu a acizilor alchilbenzensulfonici, 4,0% săpun obținut ca săruri de sodiu ale acizilor grași din stearină și 6,0% nonilfenol polietoxilat cu 8 moli etilenoxid. Se remarcă faptul că spectrul de repartiție a granulelor cristaline acceptabile într-un detergent comercial este foarte mare, fiind cuprins în domeniul $0{,}2 < d < 1{,}2$ mm.

S-au făcut probe de fluidizare într-un timp variind între 15, 30, 60 și 120 min, cu șarje de 500, 1 000 și 2 000 g, temperatura produsului introdus în fluidizor fiind de +20°C, respectiv de +40 — + 50°C.

În toate cazurile, aspectul și consistența detergenților au fost identice cu ale detergenților maturați static timp de 24 ore.

După fluidizare timp de o oră, în aparatul micropilot, curba granulometrică a produselor practic obținută a rămas neschimbată; de asemenea, greutatea volumetrică a crescut neesențial numai de la 730 la 740 g/l (dacă se consideră și fracțiunea ușoară trecută și reținută în ciclon). Rezultă, deci, că rezistența mecanică a granulelor, în care s-a inclus în procesul tehnologic de condiționare și ortosilicat de sodiu, legat solidar în structurile cristaline noi, apărute în urma condiționării prin pulverizare este corespunzătoare.

În urma procesului de fluidizare, granulele nu au suferit alterări și nici nu s-au obținut granule fine, cu diametrul particulelor sub 0,2 mm.

Consecința spectrului granulometric mare este că atunci cînd particulele cu dimensiunile cele mai mari abia încep să fie fluidizate, cele mai mici (de circa 0,2 mm diametru) se apropie de viteza critică de antrenare. Deci, pentru o fluidizare în regim corect, trebuie evitat fenomenul de sortare pe fracțiuni granulometrice.

La înălțimi de fluidizare de 100 mm (considerat de la limita superioară a stratului fix), în mod sistematic, la sfîrșitul fluidizării timp de 15 min se antrenează din tubul de fluidizare în ciclon o cantitate de material relativ mică, și anume: 0,8 — 2,2% gr. raportată la șarja supusă fluidizării. Deci, particulele

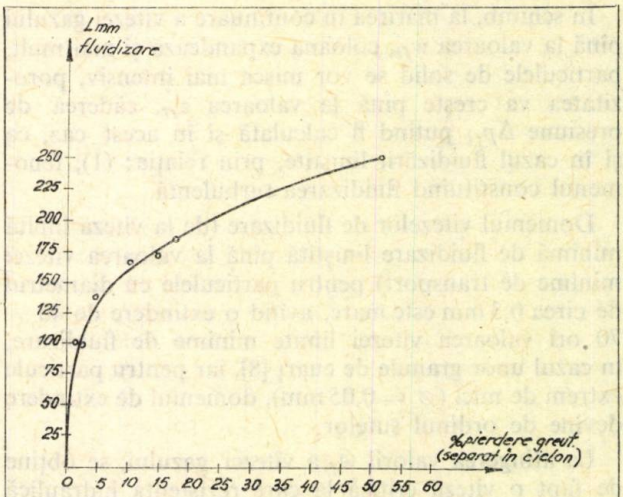


Fig. 2. Înălțimea de fluidizare în funcție de cantitatea de detergent care depășește viteza critică de antrenare.
Mărimea șarjei $G = 500$ g, $\tau = 15$ min fluidizare, $0{,}2 < d < 1{,}2$ mm

supuse maturării rămîn în domeniul de fluidizare, fără ca ele să treacă în domeniul de transport.

În figura 2 s-a reprezentat curba valorii înălţimilor de fluidizare în funcţie de cantitatea de particule de detergent care au atins viteza critică de antrenare.

La înălţimi de fluidizare de peste 100 mm, fracţiunile de granule mai uşoare depăşesc vitezele de transport, la 250 mm înălţime de fluidizare, timp de 15 min., cantitatea de material transportat şi reţinut în ciclon depăşind proporţia de 50% din cantitatea iniţială.

S-a încercat mărirea şarjei, folosind aceeaşi instalaţie experimentală, de la 500 la 1 000 g, respectiv la 2 000 g, fluidizîndu-le timp de o oră. S-a ajuns la concluzia că în acest domeniu al mărimii şarjelor, efectul de maturare nu a fost influenţat în mod negativ de creşterea şarjelor, rezultatele în toate cazurile fiind satisfăcătoare, ca şi în cazul şarjelor de 500 g.

Etalonarea debitelor s-a făcut cu un rotametru de aer cu plutitor, iar diferenţele de presiune au fost determinate cu tuburi în formă de *U* umplute cu apă.

Calculul vitezelor w_f şi $w_{cr\ a}$ s-a făcut cu ajutorul cifrei lui Arhimede, Ar = 10 000, obţinută din relaţia (4).

Pentru particule de detergenţi avînd diametrul $0{,}2 < d < 1{,}2$ mm, raportul:

$$\frac{w_{cr\ a}}{w_f} = \frac{2{,}5}{0{,}1} = 25,$$

concordă în limite admise cu datele din literatură [7, 8] obţinute pentru granule de cuarţ.

În regim de fluidizare liniştită, la creşterea înălţimii patului fluidizat în micropilot cu 100 mm, faţă de patul fix, pentru calculul pierderii de presiune se poate aplica forma modificată a relaţiei (1):

$$\Delta p_{fl} = L_{fl}(1 - \varepsilon_{fl})(\rho_S - \rho_g)\, g \qquad (1\ a),$$

obţinînd valori cuprinse între 670 şi 770 mm H_2O.

3. Concluzii

S-au stabilit, la nivel de micropilot, parametrii procesului de fluidizare, cu scopul maturării detergenţilor condiţionaţi la rece.

S-au obţinut produse comercializabile, prin această operaţie accelerîndu-se formarea structurilor cristaline hidratate definitive. Pe baza rezultatelor obţinute, a fost posibilă dimensionarea unei instalaţii industriale de acest fel.

Rezolvînd raţional această fază tehnologică, în cazul detergenţilor cu un conţinut de 15—20% substanţă activă totală, s-au corelat tehnico-economic corespunzător, toate celelalte faze din fluxul condiţionării la rece a detergenţilor.

Notaţii

Ar — cifra lui Arhimede;
Re_{fl} — cifra Reynolds, în cazul valorii minime a regimului de fluidizare liniştită;
$Re_{cr\ a}$ — cifra Reynolds, la începutul antrenării particulelor;
A — suprafaţa particulei, m^2;
d — diametrul particulei, m;
g — acceleraţia gravităţii, m/s^2;
L — înălţimea stratului fix, m;
L_e — înălţimea stratului expandat, m;
L_{fl} — înălţimea stratului fluidizat în regim de fluidizare liniştită, m;
Δp_S — pierderea de presiune în stratul fix N/m^2;
Δp_e — pierderea de presiune la expandare, N/m^2;
Δp_{fl} — pierderea de presiune în regim de fluidizare liniştită, N/m^2;
Δp_{ft} — pierderea de presiune în regim de fluidizare turbulentă, N/m^2;
V — volumul particulei, m^3;
w_S — viteza gazului în stratul fix, m/s;
w_e — viteza gazului la expandare, m/s;
w_f — viteza gazului la limita fluidizării, m/s;
w_{fl} — viteza gazului în regim de fluidizare liniştită, m/s;
w_{ft} — viteza gazului în regim de fluidizare turbulentă, m/s;
$w_{cr\ a}$ — viteza critică de antrenarea particulelor solide, m/s;
ε — porozitatea stratului fix;
ε_e — porozitatea stratului expandat;
ε_f — porozitatea stratului ajuns la limita fluidizării;
ε_{fl} — porozitatea stratului în regim de fluidizare liniştită;
ε_{ft} — porozitatea stratului în regim de fluidizare turbulentă;
Φ — factor geometric de formă;
η_g — viscozitatea dinamică a gazului, kg/m. s;
γ_g — viscozitatea cinematică a gazului, m^2/s;
ρ_S — densitatea granulelor solide, kg/m^3;
ρ_g — densitatea fazei gazoase (a aerului), kg/m^3.

Bibliografie

1. SZÉKELY, GH., SĂCĂRESCU, B. şi MAURER, E. Rev. Chim. **31**, nr. 3, 1980, p. 239.
2. SZÉKELY, GH., SĂCĂRESCU, B. şi MAURER, E. Rev. Chim. **31**, nr. 5, 1980, p. 431.
3. PAVLOV, K. F., ROMANKOV, P. G, NOSKOV, A. A. „Exerciţii şi probleme de procese şi aparate în tehnologia chimică. Ed. tehnică, Bucureşti, p. 144, 174.
4. LEVA, M., WEINTRAUB, M. şi GRUMMER, M. U. S. Bur. Mines Bull. 1951, p. 504.
5. PARENT, J. D., JAGOL, N. şi STEINER C. S. Chem. Eng. Progr. 43, 1947, p. 429.
6. WILHELM, R. H.,şi KWAUK, M. Chem. Eng. Progr. **44**, 1948, p. 201.
7. LEVA, M. Fluidization. Müszaki Könyvkiado, Budapesta, 1964, p. 25, p. 56.
8. BRÖTZ, W. Chem. Ing. Techn. **24**, nr. 2, 1952, p. 60
9. PERRY, J. H. Chemical Engineers' Handbook, II. Müszaki Könyvkiado, Budapesta, 1969, p. 1746.
10. ESAYAN, L. şi ESAYAN, M. Fluidizarea. Teoria procesului şi aplicaţiile în tehnică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1959.
11. FLOAREA, V. şi JINESCU, G., Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer. Ed. tehnică, Bucureşti, 1975, p. 156.

LUCIAN FLORU
ION SEBE
LILIANA POPOVICI

Noi posibilităţi de utilizare a 4-clor-2,5-dimetoxianilinei în sinteze de coloranţi organici

C.Z. 668. 811

În lucrare se prezintă posibilitatea de utilizare a 4-clor-2,5-dimetoxianilinei în calitate de componentă de diazotare în vederea obţinerii unor noi pigmenţi şi coloranţi azoici. Coloranţii sintetizaţi au fost caracterizaţi prin analiză spectrală şi tinctorială şi o parte din ei pot prezenta interes aplicativ.

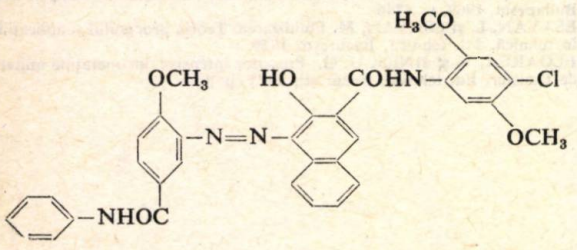
The possibility to use 4-chloro-2,5-dimethoxyaniline as a diazotizing component in order to obtain some new pigments and azoic dyestuffs is presented. The synthetic dyestuffs were characterized by spectral and tinctorial analysis and a part of them might be of interest for some applications.

В работе представляется возможность использования 4-хлор-2,5 диметоксианалина в качестве компонента диазотирования в виду получения новых пигментов и азокрасителей. Синтетизированные красители были охарактеризованны посредством спектрального и тинкториального анализа и часть из них могут представить примененный интерес.

4-Clor-2,5-dimetoxianilina [1] este un intermediar utilizat pentru obţinerea naftolilor, a pigmenţilor azoici, a coloranţilor acizi, a coloranţilor metalcomplecşi, a coloranţilor de dispersie etc.

Astfel, prin condensarea acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu 4-clor-2,5-dimetoxianilina în prezenţa PCl_3 se obţine naftolul AS-LC [2].

Naftolul AS-LC, prin cuplare cu diverse amine diazotate, formează o serie de pigmenţi valoroşi, cum ar fi, de exemplu, pigmentul Permanent Carmin FBB (C. I. Permanent roşu 146) rezultat în urma cuplării cu 3-amino-4-metoxibenzanilida [3]:



Au fost patentaţi numeroşi alţi pigmenţi, la obţinerea cărora drept diazocomponentă se utilizează diverse benzanilide sau benzamide [4]. Aceşti pigmenţi sînt folosiţi la vopsirea cauciucului, a materialelor plastice şi în imprimeria textilă.

4-Clor-2,5-dimetoxianilina se foloseşte şi drept componentă de cuplare, după ce a fost transformată în 4-clor-2,5-dimetoxiacetoacetanilină, prin tratare cu dicetenă sau ester acetilacetic [5]. Componente diazo utilizate pentru aceasta sînt sulfamide cu formula generală 2,5-dimetoxi-4-sulfamidoaniline, care conduc la obţinerea unor pigmenţi rezistenţi, folosiţi la colorarea cauciucului.

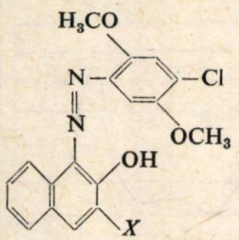
Unul dintre pigmenţii consacraţi, Galben permanent HR [6], cu rezistenţe superioare la solvenţi şi lumină, rezultă utilizînd drept diazocomponentă 3,3'-diclorbenzidina.

Prin cuplarea acidului 1—(4-*terţ*-butilbenzamido)-8-naftol-3,6-disulfonic, sub formă de sare disodică, cu 4-clor-2,5-dimetoxianilină se obţine un colorant monoazoic acid, violet, cu rezistenţă bună la spălare, care vopseşte lîna, iar prin cuplare cu acizii 8-clor-1-naftol-3,6-disullfonic, 1-naftol-3,6,8-trisulfonic, 1-naftol-3,6-disulfonic, se obţin coloranţi albaştri după cromare [7].

În această lucrare se descrie sinteza unor noi serii de pigmenţi azoici şi coloranţi azoici acizi, în care 4-clor-2,5-dimetoxianilina se utilizează drept diazocomponentă. Folosind drept componente de cuplare β-naftolul, acidul 2-hidroxi-3-naftoic (acidul BON), arilide derivate ale acidului 2-hidroxi-3-naftoic, (naftolii AS, ASD, OL, AS-LC, ASSW) diacetoacetiltolidina (naftol ASG), 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, *p*-sulfofenil-3-metil-5-pirazolona, acizi naftol-şi aminonaftolsulfonici (acidul H, γ, Schäffer, Cromotropic,

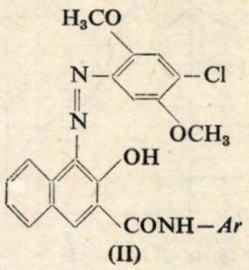
Ing. LUCIAN FLORU, ing. ION SEBE şi ing. LILIANA POPOVICI, Institutul politehnic—Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică,

R, I), se obţin coloranţi cu următoarele formule generale:

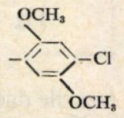


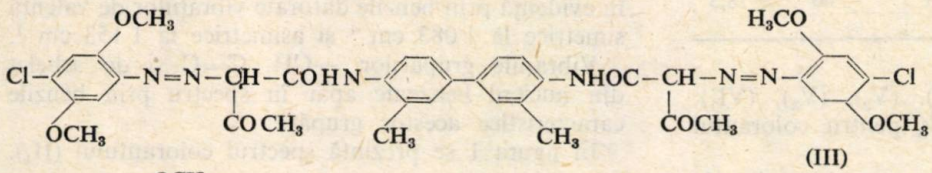
(I)

1) $X = H$
2) $X = -COOH$

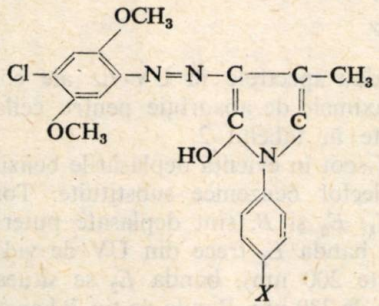


(II)

1) $Ar = C_6H_5$
2) $Ar =$
3) $Ar =$
4) $Ar =$ 
5) $Ar =$

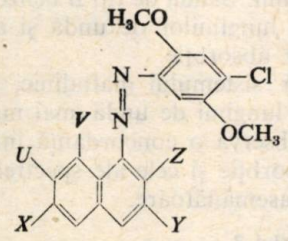


(III)



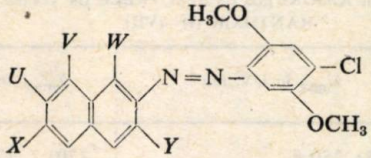
(IV)

1) $X = H$
2) $X = -SO_3H$



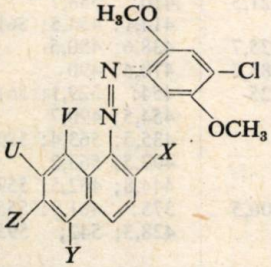
(V)

1) $X = Y = SO_3Na$, $U = V = H$, $Z = OH$
2) $X = SO_3Na$, $U = V = Y = H$, $Z = OH$



(VI)

1) $X = Y = SO_3Na$, $U = H$, $V = NH_2$, $W = OH$
2) $X = Y = SO_3Na$, $U = H$, $V = OH$, $W = NH_2$
3) $X = Y = SO_3Na$, $U = H$, $V = W = OH$
4) $X = NH_2$, $U = V = H$, $W = OH$, $Y = SO_3Na$



(VII)

1) $X = NH_2$, $Y = U = H$, $Z = SO_3Na$, $V = OH$

Partea experimentală

1. *Sinteza 4-clor-2,5-dimetoxianilinei* a fost efectuată conform datelor din literatură şi a comportat următoarele etape:

a) metilarea hidrochinonei cu dimetilsulfat, cu obţinerea 1,4-dimetoxibenzenului [8];

b) clorurarea 1,4-dimetoxibenzenului cu SO_2Cl_2, cu obţinerea 2,5-dimetoxibenzenului [9];

c) nitrarea 2,5-dimetoxiclorbenzenului, cu obţinerea 4-clor-2,5-dimetoxinitrobenzenului [10];

d) reducerea 4-clor-2,5-dimetoxinitrobenzenului cu fier, în mediu de electrolit, în xilen, la 4-clor-2,5-dimetoxianilina [11].

În urma sintezei rezultă, cu un randament de 80%, 4-clor-2,5-dimetoxianilina, cu p.t. 118°C.

2. *Sinteza coloranţilor (I) — (VII)*

a. Diazotarea 4-clor-2,5-dimetoxianilinei. Se dizolvă 18,75 g (0,1 moli) 4-clor-2,5-dimetoxianilină în 35 ml acid clorhidric concentrat şi 250 ml apă. Pentru dizolvare se încălzeşte la 40°C, după care soluţia se răceşte la 0—5°C şi se diazotează cu 6,9 g (0,1 moli) azotit de sodiu sub formă de soluţie 30%, timp de 15 min. Se verifică sfîrşitul diazotării cu hîrtie iodamidonată. Soluţia sării de diazoniu obţinute nu este limpede, prezentînd unele impurităţi, care se îndepărtează prin filtrare. Filtratul obţinut este limpede, de culoare brun-închis.

b. Cuplarea 4-clor-2,5-dimetoxianilinei cu componentele menţionate se efectuează în felul următor: se dizolvă 0,1 moli componentă de cuplare într-o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu, la fierbere. Întrucît naftolii se dizolvă greu, la soluţia concentrată de hidroxid de sodiu se adaugă alcool şi se mojarează pînă la obţinerea unei dispersii fine.

În cazul cuplării cu acidul H şi γ în mediu acid, cuplanta în speţă, acizii H şi γ se dizolvă într-o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu şi se reprecipită fin cu acid clorhidric concentrat, pînă ce pH = 5.

Peste componentele de cuplare (0,1 moli) aflate în mediu alcalin (pH = 9—10) sau mediu acid (pH = 4,5—5), în cazul cuplării cu acizii H şi γ, se adaugă 0,1 moli, respectiv, 0,2 moli în cazul colorantului (III), sare de diazoniu, la temperaturi de 5—10°C. Timpul în care decurge cuplarea şi randamentul pentru fiecare colorant sînd date în tabelul 1. Pigmenţii precipită din soluţie, iar coloranţii azoici acizi precipită prin salifiere.

Caracterizarea coloranţilor (I) — (VI) este dată în tabelul 1. Puritatea coloranţilor (I) — (VI) a fost verificată prin cromatografie pe hîrtie, utilizînd hîrtie Whatman impregnată cu α-bromnaftalină şi eluent acid acetic glacial, în cazul coloranţilor (II_2), (II_3), (II_4), (VI_4), hîrtie Whatman neimpregnată şi eluent metiletilcetonă, în cazul coloranţilor (II_5), (III), (IV_1), *n*-butanol: Py: apă în raport 15:10:10 pentru

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR (I)—(VII)

Colorant	Culoare	*p*H	Timp de cuplare, min	Rd, %
I_1	roşu-închis	9,5	180	95
I_2	violet-roşcat	10	60	86
II_1	violet-închis	9	90	98
II_2	violet	9	120	80
II_3	violet	10,5	150	85
II_4	violet-închis	10	60	98
II_5	violet	9,5	90	80
III	portocaliu închis	11	150	97
IV_1	galben-portocaliu	9	90	92,4
IV_2	portocaliu	9,5	90	92,7
V_1	violet	10	45	95
V_2	roşu-închis	9	60	97,2
VI_1	violet-închis	10	240	89
VI_2	violet-roşcat	5	30	84
VI_3	violet-albastru	10	45	87
VI_4	violet	9	40	97
VII	violet-roşcat	4,5	60	78,3

coloranții (I_1), (I_2), (II_1), (IV_2), (V_2), (V_3), (VI_1), (VI_3), (VII) şi acid formic 80% pentru colorantul (VI_2).

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr, la un spectrometru Specord 75.

Spectrele în UV şi viz au fost efectuate la un spectrometru UV-viz. Specord. S-au folosit soluții obținute prin dizolvarea coloranților acizi în apă bidistilată şi a pigmenților în alcool absolut.

Rezultate obținute şi interpretarea lor

Coloranții sintetizați au fost caracterizați prin cromatografie pe hîrtie, spectre în IR, UV şi viz şi prin analiză tinctorială.

Spectrele în IR

Dată fiind structura complexă a coloranților (I)—(VII), s-a făcut atribuirea absorbantelor din spectrul în IR celor mai importante grupări funcționale din moleculă [12].

Coloranții (I), (II), (V), (VI), (VII), avînd în moleculă gruparea OH naftolică, prezintă o bandă lată la 3 400—3 500 cm^{-1}, dovedind că există o asociere prin legături de hidrogen cu gruparea azo.

Banda de absorbție corespunzătoare grupării azo apare în spectrele tuturor compuşilor la 1 030 $\pm$ 15 şi 1 585 $\pm$ 5 cm^{-1}.

În toți compuşii arilamidici apar vibrațiile caracteristice amidei. Banda amidică I apare la 1 645—1 660 cm^{-1}, banda amidică II la 1 528 $\pm$ 5 cm^{-1},

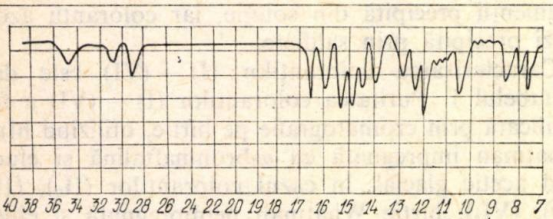


Fig. 1. Spectrul în IR al colorantului (II_1).

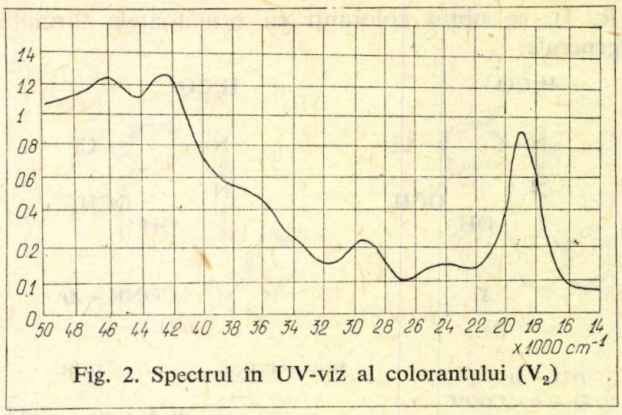


Fig. 2. Spectrul în UV-viz al colorantului (V_2)

benzile datorate vibrațiilor de schelet la 815 $\pm$ 15 cm^{-1}, iar benzile datorate vibrațiilor de deformare a grupării —NH la 718 cm^{-1}.

Gruparea SO_3Na din compuşii (V) — (VII) se pune în evidență prin benzile datorate vibrațiilor de valență simetrice la 1 083 cm^{-1} şi asimetrice la 1 153 cm^{-1}.

Vibrațiile grupărilor —CH, C=C şi de schelet din nucleul benzenic apar în spectru prin benzile caracteristice acestor grupări.

În figura 1 se prezintă spectrul colorantului (II_1).

Spectrele în UV

În figura 2 se dau spectrele în UV-viz ale colorantului (V_2). Maximele de absorbție pentru ceilalți coloranți sînt date în tabelul 2.

Spectrele în UV scot în evienţă deplasările benzilor caracteristice nucleelor benzenice substituite. Toate cele trei benzi, E_1, E_2 şi B, sînt deplasate puternic batocrom. Astfel, banda E_1 trece din UV de vid în UV obişnuit (peste 200 nm), banda E_2 se situează la valori apropiate de 230 nm. Banda de tip B benzoid se află la valori mari ale lungimilor de undă şi are două sau trei maxime de absorbție.

De asemenea, datorită sistemului naftalinic, se constată o deplasare spre lungimi de undă mai mari a întregului spectru. Se observă o concordanță între valorile maximelor de absorbție şi cele ale spectrelor substanțelor cu structuri asemănătoare.

Tabelul 2

MAXIMELE DE ABSORBȚIE ÎN SPECTRELE ÎN UV-viz ALE COLORANȚILOR (I)—(VII)

Colorant	λ_{max} în UV, nm	λ_{max} în viz, nm
I_1	220,5; 250,8	370; 478; 490
I_2	223; 263,5; 324,5	490,5; 512,6
II_1	208,3; 236,4; 292,4	416,5; 550
II_2	204,1; 238,1; 294,1	404; 543,5; 560,5
II_3	206,2; 232,6; 270,3; 294,1	432,5; 570,5
II_4	205,4; 222,2; 295,7	416,7; 543,5
II_5	215,1; 232; 259,7; 321,5	410; 558,7
III	207,5; 292,4	414,1; 454,5; 561,8
IV_1	205,8; 241,5; 292,4; 325,7	438,6; 480,5
IV_2	204,1; 243,9; 312,5; 385,7	470,5; 490
V_1	211,9; 228,8; 275,5; 325	454; 529,1; 561,8
V_2	270,3; 297,6; 348,4	454,5; 490,7
VI_1	220,5; 280,5; 331,3	435,5; 563,4; 580,5
VI_2	220,8; 280,1; 331	497,5; 563,2
VI_3	227,8; 346	444,8; 452,5; 559,5
VI_4	228; 278,5; 290; 306,5	375; 461,9; 555,7
VII	279,3; 347,2; 224,2	428,3; 542; 595

Spectrele în vizibil. Existența în molecula acestor compuși a camforului azo a permis absorbția în vizibil. Valorile caracteristice ale curbelor de absorbție sînt date în tabelul 2. Se observă o bună concordanță între maximele de absorbție în vizibil și culoarea mostrelor de vopsire. La pigmenții (I) — (IV_1) se observă efectul batocrom al substituenților existenți pe componenta de diazotare. Substituenții grefați pe componenta de cuplare au efecte mai scăzute.

Analiza tinctorială

Pigmenții cu structura (I) — (IV_1) se pretează la vopsirea în masă a PVC în nuanțe de violet, cele mai vii culori prezentîndu-le probele cu pigmenții (I_1), (II_2), (II_5), (III), (IV_1).

Dintre coloranții acizi aplicați pe lînă în concentrații de 1—5%, coloranții (IV_2), (V_1) prezintă nuanțele cele mai strălucitoare și, totodată, rezistențe bune la spălat.

Concluzii

1. În lucrare se arată posibilitatea de utilizare a 4-clor-2,5-dimetoxianilinei în calitate de componentă de diazotare în vederea obținerii unor noi pigmenți și coloranți azoici.

2. Coloranții sintetizați au fost caracterizați prin analiză spectrală și tinctorială, iar puritatea lor, prin cromatografie pe hîrtie.

3. O parte din coloranții sintetizați pot prezenta interes aplicativ la vopsirea PVC (pigmenții) și a lînii (coloranții acizi).

Bibliografie

1. SAND, J. Brevet S.U.A. 1919580, 1933, Cf. Chem. Abstr. 27, 1933, p. 4815.
2. SEMARD, A. Teintex 4, 1933, p. 76—78.
3. * * * Brevet S.U.A. 2742, 459 (1956). Cf. Chem. Abstr. 50, 1956, 16114.
4. VENKATARAMAN, K. The Chemistry of Synthetic Dyes — Izdatelistvo „Himia" vol. V, cap. VI, 1977, p. 328.
5. PASZTHOVI, E. și colab. Brevet R.F.G. 2518984, 1976. Cf. Chem. Abstr. 86, 1977, 89432.
6. OKAZAKI, H. și colab. Brevet Japonia 7574,634 Cf. Chem. Abstr. 1975, 181224h.
7. * * * CIBA Ltd. Brevet britanic 730,384, 1955. Cf. Chem. Abstr, 50, 1956, 10419 d.
8. DYSEN, H. J. Chem. Soc., *1*, 1927, p. 440.
9. * * * BIOS, 906, p. 86—88
10. * * * BIOS, 986, p. 295.
11. PASCUS, G. Brevet R.F.G. 1941377, 1971. Cf. Chem. Astr. 74, 1971, 111754 n
12. AVRAM, M. și MATEESCU, G. Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în Chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966.

* * *

recenzie

M. W. RANNEY: Oil Shale and Tar Sands Technology. Recent Developments. **Tehnologia șisturilor bituminoase și a nisipurilor bituminoase.** Ed. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1979, 430 pag.

Volumul nr. 49 din seria „Energy Technology Review" și, în același timp, volumul nr. 137 din seria „Chemical Technology Review", editate de N..D.,C., oferă celor interesați informații tehnice detaliate din brevetele înregistrate în S.U.A.

Această lucrare este o continuare a volumului „Oil from Shale and Tar Sands", publicat în anul 1975 și cuprinde informații tehnice din aproape 280 de brevete S.U.A., înregistrate în intervalul martie 1975 — ianuarie 1979.

Primul capitol al lucrării este o introducere scurtă dar concisă în care sînt expuse principalele aspecte privind resursele și exploatarea industrială a șisturilor bituminoase prin obținerea din acestea a uleiului de șist și, în continuare, prin prerafinare, obținerea țițeiului sintetic. Principalele dificultăți care împiedică exploatarea industrială a șisturilor bituminoase în S.U.A. sînt: investiții mari, o probabilă instabilitate a prețului mondial al țițeiului, lipsa unei politici federale bine definită în privința dezvoltării șisturilor bituminoase și considerații ecologice.

Referitor la nisipurile bituminoase se arată că există o instalație pentru producerea de țiței natural și sintetic (în Canada) și alte 2—3 sînt în construcție. În S.U.A., din totalul rezervelor sigure de nisipuri bituminoase s-ar putea obține, cu tehnologia actuală în condiții competitive, numai 100—200 milioane de barili de țiței sintetic.

Următoarele trei capitole cuprind informații privind încălzirea șisturilor bituminoase în retorte, date asupra combustiei subterane a șisturilor bituminoase pentru obținerea uleiului de șist și informații asupra proceselor de rafinare și purificare a uleiului de șist. Pentru încălzirea șisturilor bituminoase în retorte, procesele sînt clasificate în: combustie a gazelor, piroliză prin încălzire externă, piroliză prin încălzire internă, procese cu transfer de căldură prin solide, alte procese de recuperare. Pentru prelucrarea șisturilor bituminoase *in situ* se fac referiri la formarea cavităților subterane, la procesele de combustie, tratarea gazelor rezultate, alte procese de recuperare subterană. Procesele de rafinare și purificare cuprind în principal diferite procese de hidrotratare.

Pentru fiecare din procesele descrise se arată sursa informației, se descriu obiectivele, condițiile de lucru, eventual schema tehnologică, performanțele. Volumul mare de informații, arată importanța care a fost acordată în ultimii ani cercetării științifice de laborator și de dezvoltare pentru valorificarea acestor surse de hidrocarburi fosile.

Lucrarea este de mare utilitate cercetătorilor științifici care se ocupă cu recuperarea bitumenului și kerogenului din șisturile și nisipurile bituminoase, pentru informație și inspirație.

I. OPRIȘ

STELIANA CREȚU

Efecte sinergetice determinate de prezența unor activatori în soluțiile de săruri cuaternare de alchil-amido-alchilen-amoniu

C.Z. 66. 022. 372: 661. 185

În această lucrare se subliniază efectele sinergetice determinate de prezența unor activatori ca: glicerină, polietilenglicoli, polipropilenglicol, alchilamidoalchilenamine, ulei etc, în amestec cu săruri cuaternare de amoniu de tip halogenuri de N,N-dietil N-carboximetil N-alchil ($R = C_{12}$—C_{18}) amidopropilen amoniu, efect care conduce la lărgirea domeniului de utilizare a tensidelor cationice.

The synergetic effects determined by the presence of such activators as glycerine, polyethylene glycols, polypropylene glycol, alkylamidoalkyleneamine and oil mixed with ammonium quaternary salts of the type N,N-diethyl, N-carboxymethyl, N-alkyl ($R = C_{12}$—C_{18}) amidopropylene ammonium halides were studied. These effects lead to the widening of the field in which cationic surfactants are used.

В этой работе подчеркиваются синергетические эффекты определенных присутствием некоторых активаторов как например: полиэтиленгликоли, проипропиленгликоли, алкиламидоалкиленамины, масло и т.д. в смеси с четырехчленными солями аммония типа галогенидов Н, Н-диэтил, Н — карбоксиметил Н-алхил ($P = C_{12}$—C_{18}) амидопропилен аммонии, эффекты которы приводят к расширению области использования катионных тенсид.

Tensidele cationice de tipul sărurilor cuaternare de alchil amidoalchilenamoniu și-au găsit o largă utilizare în domeniul proceselor de finisare și preparare a materialelor textile de diferite structuri cărora le conferă proprietăți noi: tușeu îmbunătățit, capacitate de antistatizare etc.

În vederea lărgirii domeniului de utilizare a tensidelor cationice de tipul săruri cuaternare de amoniu ale N,N-dietil N-alchilamidoalchilenaminelor, s-a studiat influența unor activatori asupra modificării proprietăților superficiale ale acestora în soluții apoase și efectul amestecurilor sinergetice obținute, în procesele de preparare și finisare a unor materiale textile. Pentru a sublinia faptul că influența adaosurilor asupra soluțiilor de tensidă cationică depinde de natura lor chimică s-au studiat următoarele tipuri de amestecuri sinergetice pe bază de săruri cuaternare de amoniu — halogenuri de N,N-dietil N-carboximetil N-alchil ($R = C_{12} - C_{18}$)-amidopropilenamoniu:

— săruri cuaternare de amoniu în glicerină (204-R G);

— săruri cuaternare de amoniu-alcooli (204-R A);

— săruri cuaternare de amoniu — etilen sau dietilenglicol (204-R EG, 204-R DEG);

— săruri cuaternare de amoniu — polietilenglicoli cu masa moleculară 200, 400, 600, 1 500 (204-PEG 200 . . . 1 500);

— săruri cuaternare de amoniu — polipropilenglicol 600 (204-R PPG 600);

— săruri cuaternare de amoniu (204-R) — amidopropilen amine (202-R), respectiv amestecuri de tip 204—202-R;

— săruri cuaternare de amoniu — ulei mineral (204-R U, 204-R T).

Dr. ing. STELIANA CREȚU, Academia de Studii Economice — București. Facultatea de tehnologie.

Partea experimentală

Amestecurile sinergetice preparate la faza de cuaternizare a alchilamidoalchilenaminelor sau prin cosolventarea sării cuaternare de amoniu au fost testate pe materiale textile de tip poliester 100% (PE 100%), poliacrilonitril 100% (PAN 100%), poliamidă 100% (PA 100%), celulozice, lînă, mătase — acetat, poliester — celofibră, poliester — bumbac etc. [1, 2].

Testarea efectelor determinate de către tensidele pure și de către amestecurile sinergetice menționate, în procesele de preparare și finisare a materialelor textile s-a efectuat atît la scară de laborator cît și pe partide semiindustriale, respectiv 2000 m țesătură.

Pentru a se sublinia proprietățile tensioactive ale amestecurilor sinergetice în comparație cu ale sărurilor cuaternare în stare pură, s-a determinat valoarea tensiunii superficiale la diferite concentrații ale amestecului sinergetic în soluții apoase. Soluțiile de amestecuri sinergetice au fost preparate cu apă bidistilată și păstrate în baloane cu dop rodat pînă la atingerea echilibrului. Determinările tensiunii superficiale statice pentru amestecurile sinergetice solubile în apă

cu excepția 204-R U), s-au făcut prin metoda stalagmometrică și prin metoda desprinderii inelului (Du Nöuy), în condiții de temperatură constante. În timpul determinărilor temperatura a fost menținută constantă cu o precizie de $\pm$ 0,1°C.

Efectul de antistatizare, determinat de prezența sărurilor cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu sau de amestecuri sinergetice ale acestora în flotele de tratament textil, a fost stabilit prin măsurători al rezistivității electrice de suprafață ρ_s în condiții climatizate, la o umiditate de 40%, cu un aparat Teraohmmetru Teralin, la o săptămînă după tratament și după 6 luni de stocare.

Întrucît unele tratamente din industria textilă reclamă substanțe tensioactive care să favorizeze efectul de pătrundere a materialului textil tratat de către soluțiile din flotă, ca de exemplu în procesul de pregătire a materialului textil în vederea vopsirii, s-a determinat și puterea de udare pentru substanțele pure și pentru diferite amestecuri sinergetice. În vederea determinării puterii de udare a substanțelor studiate, s-au măsurat timpii de imersie a suportului de bumbac în soluțiile acestor tenside (cf. STAS 6097—67), la diferite temperaturi și concentrații de tensidă.

Puterea de udare se exprimă (cf. STAS 6097—67) prin concentrația de substanță tensioactivă din soluție (g/dm³) corespunzătoare timpului de udare de 50 și respectiv de 100 s. Timp de udare este considerat timpul scurs între momentul cufundării unei rondele de material textil cu $\varnothing = 35$ mm (bumbac) în soluția de tensidă și momentul cînd rondela începe să se imerseze. Ca timp de udare final este luată media aritmetică a valorilor obținute la cele minimum 10 determinări efectuate în paralel pentru fiecare din concentrații; nu sînt luate în considerație valori sub 3 s și peste 300 s.

Pentru estimarea puterii de udare se utilizează diagrama logaritmică menționată în STAS 6097—67.

Rezultate și discuții

Pe baza datelor experimentale s-au trasat izotermele tensiunilor superficiale pentru diferite tipuri de amestecuri sinergetice pe bază de săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu și s-au comparat cu izotermele tensiunilor superficiale pentru tensidele pure (fig. 1—4).

Pentru compararea calităților tensioactive ale amestecurilor sinergetice cu ale tensidelor pure, s-au trasat curbele de variație a tensiunilor superficiale la C_{cm} pentru sărurile cuaternare în stare pură și pentru două tipuri de amestecuri sinergetice cu lungimea catenei hidrocarbonate (R) (fig. 5).

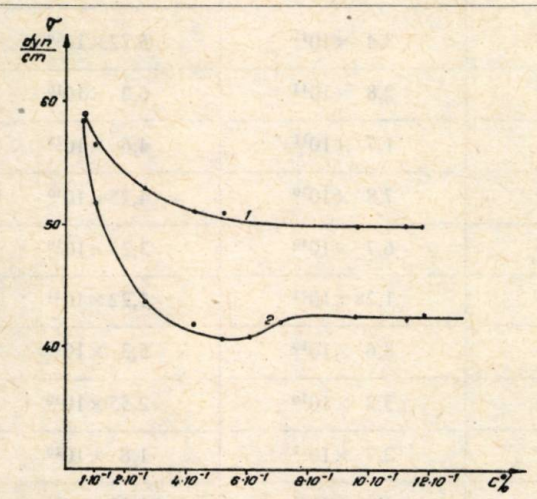


Fig. 1. Izoterme ale tensiunii superficiale ale clorurii de N,N-dietil N-carboximetil-N-oleilamidopropilenamoniu (204-O):

1 — sare cuaternară pură; *2* — sare cuaternară + 30% glicerină (204-OG)

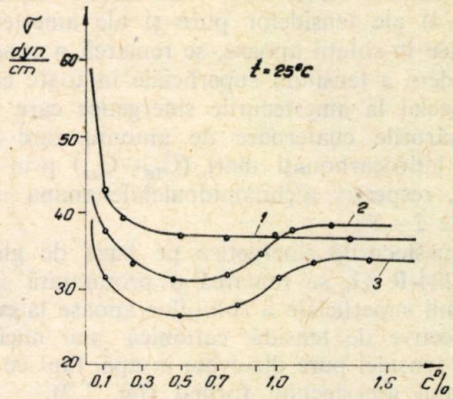


Fig. 2. Izotermele tensiunii superficiale pentru clorură de N,N-dietil-N-carboximetil-N-laurilamidopropilenamoniu și amestecuri sinergetice ale acesteia:

1 — sare cuaternară de amoniu pură (204—12); *2* — sare cuaternară de amoniu 204—12 și 2% bază — N,N-dietil-N-laurilamidopropilenamină (amestec 204—202 12); *3* — sare cuaternară în amestec cu 30% glicerină (204—12 G).

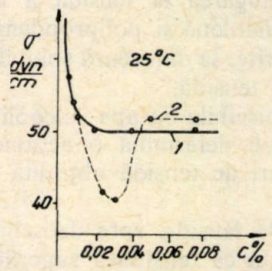


Fig. 3. Izoterme ale tensiunii superficiale pentru sarea cuaternară clorură de N,N-dietil-N-carboximetil-N-palmitilamidopropilen amoniu (204—16) și amestec sinergetic:

1 — sare cuaternară pură; *2* — sare cuaternară de amoniu + 2% bază — N,N-dietil N-palmitilamidopropilenamină (204—202 16).

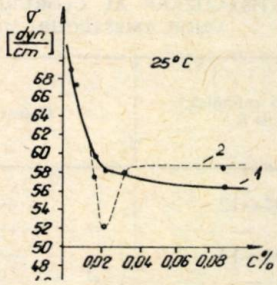


Fig. 4. Izoterme ale tensiunii superficiale pentru clorură de N,N-dietil-N-carboximetil-N-stearilamidopropilenamoniu (204-S) și amestec sinergetic cu bază (204—204-S):

1 — sare cuaternară de amoniu pură; *2* — amestec sinergetic 204-S cu 0,5% N,N-dietil N-stearilamidopropilenamină.

Din analiza izotermelor tensiunilor superficiale (fig. 1—4) ale tensidelor pure şi ale amestecurilor sinergetice în soluţii apoase, se remarcă o considerabilă scădere a tensiunii superficiale în toate cazurile şi în special la amestecurile sinergetice care provin de la sărurile cuaternare de amoniu care conţin radicali hidrocarbonaţi mari ($C_{16}-C_{18}$) prin adaos de bază, respectiv alchilamidoalchilenamina în proporţie de 2—5%.

La amestecurile sinergetice pe bază de glicerină de tip 204-R G, se remarcă o pronunţată scădere a tensiunii superficiale a soluţiilor apoase la concentraţii efective de tensidă cationică mai mici decît în cazul tensidei pure dizolvate în apă, fapt ce atestă sinergismul amestecului format (fig. 1,2).

Minimumul tensiunii superficiale care apare în toate cazurile izotermelor reprezentate pentru amestecuri sinergetice se datorează adaosurilor de activatori. Este cunoscut faptul că soluţiile tensidelor pure nu prezintă astfel de minim nici în domeniul concentraţiilor micelare critice. Micşorarea tensiunii superficiale prin adăugarea la tensidă a unor substanţe ca glicerina, polietilenă şi polipropilenglicoli de mase moleculare diferite, se datorează solubilizării coloidale a soluţiilor de tensidă.

Adaosurile miscibile cu apa: alcooli, glicerină, glicoli şi poliglicoli determină o acţiune de peptizare a soluţiei tulburi de tensidă obţinută la concentraţii $C \geqslant C_{cm}$.

În soluţiile de tenside, spre deosebire de lichidele pure, se constată că tensiunea superficială a soluţiei date scade cu timpul tinzînd către o anumită valoare relativ constantă — tensiunea superficială statică. Acest fenomen se explică prin faptul că este necesar un oarecare timp, care variază de la o tensidă la alta în funcţie de structura acesteia şi de unele împiedicări sterice, pentru difuziunea din soluţie şi orientarea moleculelor la interfază. Din date experimentale se constată că în cazul amestecului sinergetic de tenside — săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu şi unii activatori stabilizarea echilibrului de adsorbţie la interfază este realizat într-un timp mai lung decît în cazul tensidei pure dizolvate în apă. Se consideră că fiind vorba de un fenomen de difuziune, acesta este încetinit în cazul amestecurilor sinergetice pe măsura complexităţii structurilor ce se pot forma de la caz la caz. După stabilirea echilibrului soluţia apoasă de amestec sinergetic se poate utiliza în procesele de finisare — preparare a materialelor

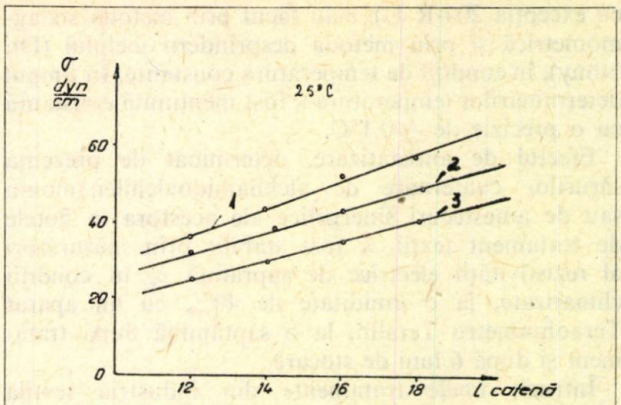


Fig. 5. Variaţia tensiunilor superficiale cu lungimea catenei hidrocarbonate pentru sărurile cuaternare de amoniu (204-R) şi pentru amestecuri sinergetice: *1* — 204-R; *2* — amestec sinergetic 204—202-R; *3* — amestec sinergetic 204-RG.

Tabelul 1

EFECT DE ANTISTATIZARE AL CLORURILOR DE N,N-DIETIL-N-CARBOXIMETIL-N-ALCHILAMIDĂ PROPILEN AMONIU ŞI AL UNOR AMESTECURI SINERGETICE A ACESTORA PE SUPORT DE TIP PAN 100% (PAC %).

Nr. crt.	Tensidă cationică 204 R	Cosolvent	Efect de antistatizare — rezistivitate electrică de suprafaţă ρs		
			3 g/l	5 g/l	10 g/l
1	204—12	—	$6,4 \times 10^{11}$	$3,4 \times 10^{11}$	$5,72 \times 10^{10}$
2	204—14	—	$7,5 \times 10^{11}$	$2,8 \times 10^{11}$	$6,2 \times 10^{10}$
3	204—16	—	$5,6 \times 10^{11}$	$1,7 \times 10^{11}$	$4,6 \times 10^{10}$
4	204—S	—	$2,5 \times 10^{11}$	$7,8 \times 10^{10}$	$4,25 \times 10^{10}$
5	204—O	—	$1,3 \times 10^{11}$	$6,7 \times 10^{10}$	$3,25 \times 10^{10}$
6	204—O	5% în DEG	$1,28 \times 10^{12}$	$1,28 \times 10^{11}$	$1,22 \times 10^{11}$
7	204—12	5% PEG 200	$9,2 \times 10^{11}$	$8,6 \times 10^{10}$	$5,3 \times 10^{10}$
8	204—O	5% PEG 200	$1,28 \times 10^{11}$	$5,2 \times 10^{10}$	$2,55 \times 10^{10}$
9	204—S	PEG 1 500	$4,24 \times 10^{11}$	$2,7 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^{10}$
10	204—12	PPG 5% 600 apă	$2,6 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^{11}$	$1,22 \times 10^{11}$

* măsurători după 6 luni de stocare a materialului tratat.
Testări efectuate la o umiditate de 40% cu un aparat de tip TERAOHMMETRU TERALIN — 3.
Martor — netratat: PAN 100%; $\rho s = 1,283 \times 10^{13}$ Ω cm

Tabelul 2

EFECT DE ANTISTATIZARE A UNOR AMESTECURI SINERGETICE PE BAZĂ DE CLORURI DE N,N-DIETIL-N-CARBOXIMETILALCHIL-AMIDĂPROPILENAMONIU PE SUPORTURI TEXTILE DE TIP: 1. POLIAMIDĂ 100%; 2. ACETAT; 3. POLIESTER 100%. MĂSURĂTORI DUPĂ 6 LUNI DE STOCARE A MATERIALULUI TEXTIL TRATAT

Nr. crt.	Tensidă cationică	Cosolvent	Efect de antistatizare la 3 g/l — rezistivitatea electrică de suprafață — tip suport		
			1	2	3
1	204—O	PEG 600	$2{,}72\times10^{11}$	$2{,}59\times10^{13}$	$5{,}0\times10^{9}$
2	204—S	PEG 600	$1{,}38\times10^{11}$	$3{,}14\times10^{11}$	$1{,}02\times10^{10}$
3	204—S	U-T	$3{,}2\times10^{11}$	$7{,}8\times10^{11}$	$4{,}3\times10^{10}$
4	204—O	U-T	$5{,}2\times10^{11}$	$6{,}95\times10^{11}$	$3{,}98\times10^{9}$
5	204—12	PEG 600	$2{,}4\times10^{11}$	$4{,}6\times10^{12}$	$2{,}45\times10^{10}$
6	204—12	—	$6{,}3\times10^{11}$	$2{,}2\times10^{11}$	$7{,}2\times10^{9}$
7	204—12	glicerină 1:30	$5{,}0\times10^{11}$	$3{,}3\times10^{11}$	$6{,}5\times10^{9}$
8	204—O	—	$3{,}8\times10^{11}$	$5{,}8\times10^{11}$	$5{,}8\times10^{9}$
9	204—O	glicerină 30%	$2{,}6\times10^{11}$	$7{,}1\times10^{11}$	$5{,}0\times10^{9}$
10	204—S	—	$1{,}1\times10^{11}$	$3{,}1\times10^{11}$	$1{,}23\times10^{10}$
11	204—S	glicerină 30%	$3{,}3\times10^{11}$	$8{,}8\times10^{11}$	$6{,}5\times10^{10}$

Testările au fost efectuate cu un aparat de tip TERAOHMMETRU TERALIN— 3, în sistem climatizat, la o umiditate de 30%.
Probele martor au $\rho s \simeq 1\times10^{14}\ \Omega$ cm
Poliester tratat cu MIGAFAR FS 3 g/l: $\rho s = 1{,}33\times10^{12}\ \Omega$ cm
Poliester tratat cu MIGAFAR FS 30 g/l: $\rho s = 3{,}53\times10^{8}\ \Omega$ cm
Se remarcă eficiența sărurilor cuaternare de amoniu la o concentrație de 3 g/l în special pe fibre poliesterice care este comparativă cu tratarea acestora cu MIGAFAR 30 g/l (import).

textile cu o eficiență sporită comparativ cu unele soluții de tensidă pură.

Testarea comparativă a efectelor de avivare antistatică a materialelor textile cu soluții apoase de tenside pure și amestecuri sinergetice subliniază eficiența utilizării soluțiilor de amestecuri sinergetice

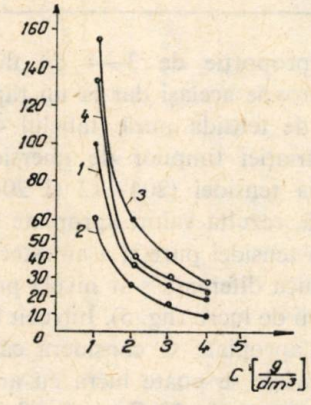


Fig. 6. Variația timpilor de imersie în funcție de concentrația tensidei și de temperatură:
1 — 204—12/24°C; *2* — 204—12/50°C; *3* — 204—12 G/24°C; *4* — 204—12 G/50°C.

(tabelele 1 și 2). Prin măsurarea rezistivității electrice de suprafață, după tratament și după 6 luni de stocare a materialelor textile, rezultă valori comparabile ale efectului antistatic atît în cazul utilizării tensidei pure, cît și în cazul amestecurilor sinergetice. Se remarcă faptul că în ambele cazuri efectul antistatic se menține la valori acceptabile.

În majoritatea tratamentelor de avivare antistatică valorile rezistivității electrice de suprafață imediat după tratament la concentrații de 5—10 g/l au variat între $1.10^{6} - 1.10^{9}$, în funcție de structura fibrei. Eficiența maximă se manifestă la fibrele de tip poliester chiar și după o perioadă lungă de stocaj.

Se consideră că efectele determinate de amestecurile sinergetice, în care substanța activă se află în concentrații deosebit de mici comparativ cu soluțiile de tensidă pură se explică prin interacțiunile ce iau naștere între aceasta și cosolvent sau substanța—activator. În cazul halogenurilor de N,N-dietil N-alchil amidopropilenamoniu pot avea loc interacțiuni cu cosolventul prin intermediul grupelor specifice (amină, amidă) fapt care ar sublinia și stabilitatea acestor amestecuri.

Stabilitatea amestecurilor sinergetice care se formează în prezența glicerinei și a poliglicolilor s-ar putea explica și pe baza proprietăților legăturilor

Tabelul 3

VARIAȚIA TIMPILOR DE IMERSIE PENTRU SĂRURI CUATERNARE DE ALCHILAMIDOALCHILENAMONIU 3 g/l FLOTĂ APOASĂ ÎN FUNCȚIE DE LUNGIMEA LANȚULUI HIDROCARBONAT

Nr. crt.	Tensidă, 3 g/l	Timp de imersie, s	Temperatură, °C
1	204—12 (lauril)	28	24±1°
2	204—14 (miristil)	102	24
3	204—16 (palmitil)	210	24
4	204—O (oleil)	175	24
5	204—S (stearil)	300	24

Tabelul 4

VARIAȚIA TIMPILOR DE IMERSIE PENTRU CLORURĂ DE N,N-DIETIL N-CARBOXIMETIL N-LAURILAMIDOPROPILENAMONIU (204—12) ȘI AMESTECUL SINERGETIC AL ACESTEIA CU GLICERINĂ 30% (204—12 G), ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI CONCENTRAȚIE

Nr. crt.	Concentrație tensidă, g/dm³	Temperatură, °C	Timpi de imersie 204—12	(STAS 6097—67) 204—12 G
1	1	24	100	156
2	1	50	60	135
3	2	24	36	60
4	2	50	27	40
5	3	24	28	44
6	3	50	20	30
7	4	24	18	26
8	4	50	10	13

de hidrogen (O . . . H) ce se formează între cation și cosolvent sau eventual între cationi.

Posibilitatea formării legăturii de hidrogen între două substanțe diferite permite miscibilitatea lor reciprocă prin scindarea legăturii de hidrogen în substanța pură și formarea unor noi legături de hidrogen între moleculele solventului și cele ale substanței dizolvate. Aceste legături ar putea duce la micșorarea energiei libere a produsului rezultat și la structuri mai deosebite, mai stabile, ca cele obținute prin cosolventare prin utilizarea glicerinei în raport de 20—50:1, glicerină față de tensidă. Se consideră, de asemenea, că aceasta ar putea fi una dintre explicațiile stabilității cromatice în timp a acestor amestecuri sinergetice (de ex. 204-O G, 204-S G, provenite în reacția de cuaternizare a oleil sau stearil amidoalchilenaminei în glicerină).

Din analiza comparativă a timpilor de imersie pentru sărurile cuaternare de alchil (R) amidoalchilenamoniu pure, rezultă faptul că tensidele care conțin radicalul alchil R = C_{12} prezintă proprietăți de umectare foarte bune, respectiv un timp de imersie sub 30 s (tabelul 3), la concentrația micelară critică C_{cm}, spre deosebire de sărurile cuaternare care conțin radicali hidrocarbonați > C_{12}.

Din analiza comparativă a timpilor de imersie, la diferite temperaturi pentru clorura de N,N-dietil N-carboximetil N-lauril amidopropilenamoniu (204—12) și a amestecului său sinergetic cu glicerină (204—12 G) rezultă eficiența utilizării amestecului

Tabelul 5

EFECTUL DE AVIVARE-ASUPLARE, AVIVARE-APRETARE A UNOR AMESTECURI SINERGETICE PE BAZĂDE CLORURI DE N,N-DIETIL-N-CARBOXIMETILALCHILAMIDOPROPILENAMONIU (204) PE ȚESĂTURI DE TIP:

1 — poliester 67%, bumbac 33%;
2 — poliester 67%, celofibră 33%;
3 — poliacrilonitril 100%;
4 — poliester 100%.

Nr. crt.	Tensidă cationică	Cosolvent	Suport textil	Efect de avivare apretare conc. g/l 3	5	10	Obs.
1	204—12	—	1	b	fb	fb	*p*H = 6
			2	b	b	fb	*t* = 25°C
			3	s	fb	fb	sol.
			4	s	fb	fb	apoasă
2	204—12	20% glicerină	1	b	fb	fb	*p*H = 6
			2	b	b	fb	*t* = 25°C
			3	b	fb	b	flotă
			4	b	fb	fb	apoasă
3	204—12	5% în polipropilenglicol 600	1	b	b	fb	*p*H = 6
			2	s	b	fb	*t* = 25°C
			3	s	fb	fb	flotă
			4	b	fb	fb	apoasă
4	204—12	10% în polietilenglicol 600	1	b	fb	fb	*p*H = 6
			2	b	fb	fb	*t* = 25°C
			3	s	b	b	
			4	b	fb	fb	
5	200—0	—	1	fb	fb	fb	*p*H = 6
			2	b	b	fb	*t* = 25°C
			3	s	b	b	
			4	b	fb	fb	
6	204—0	20% glicerină	1	fb	fb	fb	*p*H = 6
			2	s	b	fb	
			3	b	fb	fb	
			4	b	fb	fb	
7	204—0	10% în sol. PEG 1500	1	b	fb	fb	*p*H = 6
			2	b	fb	b	*t* = 25°C
			3	s	b	s	
			4	s	b	fb	
8	204—0	10% în PEG 600	1	b	fb	b	
			2	s	b	b	idem

sinergetic în proporție de 3—4 g/l flotă, întrucît efectul este aproape același dar la un raport de 30:1 glicerină față de tensida pură (tabelul 4). De altfel din analiza variației timpilor de imersie în funcție de concentrația tensidei (204—12 și 204—12 G) și de temperatură, rezultă valori apropiate pentru puterea de udare a tensidei pure și a amestecului sinergetic, eventual mica diferență s-ar nivela prin modificarea temperaturii de lucru (fig. 5). Întrucît însă, valorile sînt destul de apropiate se consideră că pentru tratamente industriale se poate lucra cu amestec sinergetic la temperatura de 25°C, cu o eficiență sporită în comparație cu alte substanțe auxiliare textile utilizate ca muianți (esteri sulfonici, derivați ai trietanolaminei).

Concluzii

Din studiul efectuat asupra adaosului de activatori la soluţiile de tenside cationice halogenuri de N,N-ditil N-carboximetil N-alchilamidoalchilenamoniu se constată următoarele efecte sinergetice: micşorarea apreciabilă a tensiunii superficiale, stabilitatea cromatică în timp şi pe fibră, efect antistatic şi de avivare îmbunătăţit, efect de udare—pătrundere fără modificarea esenţială a *p*H-ului.

Dintre amestecurile sinergetice testate, o deosebită eficienţă manifestă cele cu glicerină şi polietilenglicooli pentru fibrele de tip poliester 100% şi poliester-bumbac, la concentraţii de 5—10 g/l flotă de tratament. Dintre tensidele — săruri cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu în amestecuri sinergetice, cele mai eficiente ca agenţi de avivare — antistatizare, sînt cele cu radical hidrocarbonat provenit de la acidul oleic şi stearic.

Amestecurile sinergetice pe bază de ulei sînt emulsionabile în flotele de tratament şi dau efecte de antistatizare bune pe fibrele de mătase acetat în procesele de ancolare a acestora, fapt ce le recomandă ca înlocuitori a unor produse de import.

Se remarcă menţinerea efectului de antistatizare la valori satisfăcătoare şi după un timp de stocare a materialului tratat, respectiv după 6 luni şi chiar un an, fapt care atestă calităţile de antistatizanţi ale tensidelor şi ale amestecurilor sinergetice studiate, acestea fiind competitive cu produsele de import.

În concluzie, din studiul influenţei unor „activatori" asupra comportării sărurilor cuaternare de alchilamidoalchilenamoniu în unele procese de preparare şi finisare a materialelor textile, reiese eficienţa utilizării unor amestecuri sinergetice întrucît efectele scontate sînt similare sau chiar mai bune decît cele obţinute prin utilizarea tensidei în stare pură, dar la concentraţii efective de tensidă mai mici.

Utilizarea amestecurilor sinergetice preparate şi testate în diferite procese de preparare şi finisare textilă, pe diferite tipuri de fibre şi materiale textile, conduce la obţinerea unor calităţi superioare a acestora, la un cost al procesului mult mai scăzut decît prin utilizarea tensidei pure sau prin utilizarea unor tenside—auxiliari textili de import.

Bibliografie

1. DRIMUŞ I., CREŢU S., Brevet R.S.R. nr. 71095, 1976.
2. CREŢU S., DRIMUŞ I., Brevet R.S.R. nr. 70501, 1977.
3. CREŢU S., Rev. Chim. 30, nr. 11, 1979, p. 1091.
4. MÎNDRU I., CEACĂREANU D. M., Chimia coloizilor şi suprafeţelor. Metode experimentale. Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.

* * *

recenzie

*** Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Wolfram. Ergänzungsband A1: Metall, Technologie; Ergänzungsband B2: Oxide; Ergänzungsband B4: Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff und Metallen der 2. Haupt- und Nebengruppe. **Tratatul Gmelin de Chimie Anorganică. Wolfram. Volum suplimentar A1: metalul, tehnologie; Volum suplimentar B2 Oxizi: Volum suplimentar B4: Compuşii wolframului cu oxigen şi metalele din grupa II-a principală şi secundară.** Springer Verlag, Berlin, 1979—1980.

Volumul de bază despre wolfram al tratatului Gmelin a apărut în 1933. Acumularea de date despre acest element şi combinaţiile sale a necesitat publicarea unor volume suplimentare, dintre care au apărut volumele A1 şi B1—B4, urmînd ca seria să se completeze în viitorul apropiat.

Volumul A1 descrie tehnologia şi metalurgia wolframului, care după 1933 a cunoscut o dezvoltare rapidă şi numeroase perfecţionări, ca urmare a utilizării industriale a wolframului, bazate pe proprietăţi unice ale acestui metal: temperatura de topire cea mai înaltă, presiune de vapori extrem de scăzută la temperaturi înalte, stabilitate termică ridicată. Volumul recenzat reflectă progresele realizate în tehnologia fabricării wolframului metalic, sistematizînd o bogată literatură. Volumul tratează procedeele de prelucare a diferitelor tipuri de minereuri de wolfram: procedee uscate, procedee hidrometalurgice, procedee de recuperare din deşeuri şi reziduuri, obţinerea wolframului metalic (pulberi, monocristal, filme, wolfram poros). În volum este prelucrată o mare cantitate de date din brevete şi rapoarte interne ale unor firme de specialitate, care au avut pînă acum o circulaţie limitată. Autorul volumului este F. Benesovsky de la firma Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tirol (Austria), care deţine o bogată documentare asupra acestui metal.

Volumul B2 continuă tratarea oxizilor, începută în volumul B1. În volumul recenzat sînt prezentaţi oxizii W_3O, WO, WO_2 şi fazele de compoziţie intermediară între WO_2 şi WO_3. Cea mai mare parte a volumului este dedicată trioxidului de wolfram, WO_3, cel mai bine studiat. Fiind un intermediar utilizat în producerea molibdenului metalic, o deosebită atenţie s-a acordat în numeroase publicaţii reducerii trioxidului.

Volumul B4 tratează compuşii wolframului cu oxigen, care mai conţin şi un metal din grupa a II-a, în particular wolframaţi de tipul MWO_3, MWO_4 şi M_3WO_6, precum şi compuşi mai puţin obişnuiţi, ca M_2WO_5, $M_2W_2O_9$, în care M este un metal alcalino-teros, zinc, cadmiu sau mercur. Unele dintre combinaţiile amintite prezintă proprietăţi utile pentru diverse aplicaţii tehnice (de exemplu luminiscenţă).

Ambele volume din seria B au fost scrise de un grup de colaboratori ai Institutului Gmelin din Frankfurt. Volumele sînt bogat ilustrate cu grafice, diagrame şi conţin numeroase tabele, care sistematizează cunoştinţele acumulate în literatura de specialitate referitoare la aceste combinaţii.

I. HAIDUC

SORIN DEMETRESCU
VICTOR VLĂDUȚ

Modificarea conținutului de impurități al uraniului în cursul procesului de obținere a pieselor sinterizate de dioxid de uraniu

C.Z. 669.299; 546.791: 543.42

În lucrare se studiază modificarea conținutului de impurități al uraniului în cursul procesului tehnologic de preparare a pieselor de dioxid de uraniu sinterizat. Prin analiză spectrofotometrică de absorbție atomică au fost determinate 17 elemente în produse intermediare: azotat de uranil, diuranat de amoniu, octaoxid de triuraniu, dioxid de uraniu și apoi în piesele sinterizate. Din datele prezentate reiese că atît procesele chimice, cît și natura materialelor din care sînt construite instalațiile au o influență asupra conținutului de impurități al uraniului. Schema tehnologică, instalațiile și materialele din care sînt confecționate acestea trebuie alese în așa fel încît să nu influențeze asupra purității nucleare a uraniului; se constată totuși că în mod normal nu este posibilă producerea unei poluări în fluxul tehnologic.

This paper describes the modification of impurity content in uranium during the technological process of fabrication of uranium dioxide sintered pellets. The analysis by atomic absorption spectrophotometry was used for the determination of 17 elements in intermediate products such as uranyl nitrate, ammonium diuranate, uranium oxide (U_3O_8), uranium dioxide powder and sintered pellets. From the results presented, it appears that both the chemical reactions and the nature of the building materials used in the equipments have an influence on the impurity content of uranium. The authors may conclude that the technological flowsheet, the equipments and the materials used for these equipments must be selected so that they would not affect the nuclear purity of uranium. Under normal operation in a pilot scale production the pollution of uranium is not possible.

В данной работе изучается модифицирование содержания загрязнения урана в ходе технологического процесса для приготовления частей из синтетизированного окися урана. Через спектрофотометрический анализ для атомического поглощения были определены 17 элементов в промежуточные продукты: азотнокислый уранил, диуранат аммония, октаоксид триурана, окись урана и затем в синтеризованных частях. Из представленных данных вытекает что как химические процессы, так и свойство материалов из которых сконструированны установки имеют влияние на содержание загрязнения урана.
Можно сделать вывод что техническая схема а также и установки и материалы из которих изготовлены эти требуют выбор так чтобы не влияли на ядерную чистоту урана; все-таки констатировалось что в нормальном образе не возможно производство загрязнения в технологическом потоке.

Materialele esențiale din componența unui reactor nuclear, și în primul rînd, printre acestea, combustibilul nuclear, trebuie să îndeplinească numeroase și extrem de severe condiții de calitate. Puritatea are o importanță deosebită (trebuie să se obțină așa-numita „puritate nucleară"), și de aceea cunoașterea conținutului de impurități constituie o preocupare specială în cadrul controlului tehnologic al obținerii combustibililor nucleari.

Chim. SORIN DEMETRESCU și ing. VICTOR VLĂDUȚ, Institutul de reactori nucleari energetici – Pitești.

Unele elemente sînt nedorite din cauza secțiunii eficace de captură mare pentru neutroni (de exemplu lantanidele, borul, cadmiul, litiul etc.), altele pot produce coroziunea tecii (fluorul, clorul), modificarea structurii superficiale interne a tecii (carbonul) sau dezvoltarea unei suprapresiuni (gazele incluse).

În continuare se redau specificațiile pentru dioxidul de uraniu natural (conținut în p.p.m. raportat la uraniu) acceptate, în general, în cazul utilizării în reactoare HWR de tip CANDU [1, 2]:

Ag	$\leqslant 1$	Fe	$\leqslant 50$ ($\leqslant 100$)
Al	$\leqslant 25$ ($\leqslant 50$)	Gd	$\leqslant 0{,}1$
B	$\leqslant 0{,}3$	Mg	$\leqslant 10$ ($\leqslant 50$)

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZELOR PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ (VALORI ÎN p.p.m. FAȚĂ DE URANIU)

Ciclul	Materialul probei	Ag	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	V	Zn
1	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	7,2	< 0,1	< 0,5	1	1,5	8,2	105	2,7	< 0,3	215	72	1,1	3,6	< 4	22
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	7,5	0,14	0,8	1,5	1,8	2,4	100	1,9	0,5	203	9	1,6	4,6	< 4	23
	U_3O_8	< 0,3	< 4	7,8	0,13	0,6	2	2,2	3,0	102	3,6	0,6	211	11	2,8	4,9	< 4	23
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	4,8	< 0,1	< 0,5	2,3	2,0	3,1	119	1,3	0,9	156	10	4,9	5,4	< 4	23
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	5,6	< 0,1	< 0,5	12,7	< 1	< 1	128	1,1	1,4	174	3,1	8,1	< 1	< 4	< 2
2	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	12,9	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 1	8	4,4	2,4	< 0,3	2,1	60	< 1	< 1	< 4	7,2
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	13,7	< 0,1	< 0,5	< 0,5	1,3	11	11,9	1,8	< 0,3	2,7	14	< 1	< 1	< 4	3,5
	U_3O_8	< 0,3	< 4	8,2	< 0,1	< 0,5	0,8	1,5	9,2	9,3	1,7	< 0,3	2,8	13	< 1	< 1	< 4	4,0
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	7,7	< 0,1	< 0,5	7,5	1,7	9,5	39.3	1,4	0,7	4,4	13	5,2	1,4	< 4	4,3
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	5,7	< 0,1	< 0,5	11,8	< 1	< 1	36,9	0,7	1,2	5,4	< 1	4,4	< 1	< 4	< 2
3	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	20,8	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 1	2,5	19,3	2,2	< 0,3	9,3	18,9	< 1	1,9	< 4	5,4
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	7,3	< 0,1	< 0,5	< 0,5	2,5	3,1	35,0	< 1	< 0,3	10,7	4,1	< 1	2	< 4	8,8
	U_3O_8	< 0,3	< 4	4,7	< 0,1	< 0,5	< 0,5	2,3	5,1	36,9	< 1	< 0,3	10,6	3,2	< 1	1,9	< 4	8,7
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	7	< 0,1	< 0,5	12	2,7	7,4	78,3	0,6	1,3	11,2	3,8	8,5	1,6	< 4	10,1
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	6,7	< 0,1	< 0,5	11,7	3,3	1,8	77,3	1	2,3	18,8	4,1	7,2	< 1	< 4	< 2
4	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	15,7	< 0,1	< 0,5	< 0,5	3,1	3,4	3,9	3,8	< 0,3	16,5	15,7	< 1	< 1	< 4	6,5
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	20,5	< 0,1	< 0,5	< 0,5	10,9	6,7	8,7	3,8	< 0,3	16,4	< 1	< 1	1,7	< 4	9,5
	U_3O_8	< 0,3	< 4	9,8	< 0,1	< 0,5	1	12,7	7,1	19,1	3,1	< 0,3	16,9	11	1,7	3,1	< 4	11,2
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	6,8	< 0,1	< 0,5	11,6	16,8	11,5	66,1	3,9	1,2	18,6	9,3	9,2	2,3	< 4	13,6
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	2,3	< 0,1	< 0,5	16,5	1,5	4	60,0	3,0	1,6	16,1	<1	7,6	< 1	< 4	< 2
5	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	37,6	< 0,1	< 0,5	< 0,5	2,3	15,1	12,6	11,8	0,5	5,7	49,5	< 1	1,1	< 4	14,2
	$NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	29,3	< 0,1	< 0,5	0,7	5,9	15,5	16,6	1,5	0,5	5,4	11,1	1	1,4	< 4	23,4
	U_3O_8	< 0,3	< 4	31,8	< 0,1	< 0,5	2,1	6,5	13,1	25,6	3,7	0,6	6,2	6,5	1,6	1,9	< 4	23,2

	UO_2 pulbere	< 0 3	< 4	28,2	< 0,1	< 0,5	6,3	6,7	14,1	53,6	2,8	1,2	6,7	9,9	5	6,6	< 4	25
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	16,5	< 0,1	< 0,5	11,1	3,9	5,5	48,3	2,6	1,6	6,5	5,1	4,2	< 1	< 4	< 2
	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	15,3	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 1	17,1	11,0	47	< 0,3	4,8	90,3	< 1	< 1	< 4	4,2
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	27,5	< 0,1	< 0,5	< 0,5	4	18,1	24,4	2,5	0,4	4,8	18,1	< 1	< 1	< 4	6,1
6	U_3O_8	< 0,3	< 4	23,3	< 0,1	< 0,5	0,8	4,5	21,3	23,0	2,5	0,4	5,7	17,9	1,4	< 1	< 4	6,1
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	38,5	< 0,1	< 0,5	17,5	4,9	21,8	66,0	2	1,4	6,9	18,3	7,1	1,6	< 4	6,3
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	29,3	< 0,1	< 0,5	16,6	4,5	6,4	66,9	2,9	1,5	25,0	8,8	6,5	1,4	< 4	5,1
	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	2,6	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 1	10,8	4,3	1,2	< 0,3	27,1	67,5	< 1	< 1	< 4	2,8
	$(NH_4)U_2O_7$	< 0,3	< 4	2,5	< 0,1	< 0,5	< 0,5	9,7	50,3	22,8	1,1	0,3	22,5	10,3	1	< 1	< 4	8,6
7	U_3O_8	< 0,3	< 4	6,8	< 0,1	< 0,5	5,7	1,9	50,6	30,3	1,0	0,5	20,9	9,9	3	< 1	< 4	8,6
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	5,5	< 0,1	< 0,5	7,2	10,5	50,1	53,8	1,1	0,9	23,0	10,1	4,7	< 1	< 4	11,2
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	3,0	< 0,1	< 0,5	21,2	5,2	3,8	88	1,7	2,3	29,5	5,4	10,4	< 1	< 4	< 2
	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	< 2	< 0,1	< 0,5	1,0	1,0	5,8	15,8	0,6	0,4	13,1	34,1	3,0	2,1	< 4	2,2
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	8,7	< 0,1	< 0,5	1,7	2,7	9,3	21,9	2	0,6	15,0	51,9	2,3	1,7	< 4	5,2
8	U_3O_8	< 0,3	< 4	9,1	< 0,1	< 0,5	4,0	11,8	10,4	53,5	2,3	1,0	14,8	54,8	7,8	< 1	< 4	4,9
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	10,1	< 0,1	< 0,5	4,3	10,2	9,7	49,5	2,1	1,0	15,3	63,1	7,1	< 1	< 4	5,8
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	15,0	< 0,1	< 0,5	9,4	2,2	< 2	77,7	3,1	1,1	17,5	17,0	6,9	< 1	< 4	< 2
	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	5,9	<0,1	<0,5	<0,5	< 1	1,4	3,2	0,6	< 0,3	5,5	17,4	< 1	< 1	< 4	2
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	4	24,7	< 0,1	< 0,5	< 0,5	2	9	14,5	0,8	< 0,3	12,1	1	< 1	< 1	< 4	4,9
9	U_3O_8	< 0,3	< 4	17,4	< 0,1	< 0,5	2,7	1,0	10,9	13,8	1,2	< 0,3	13,9	1,6	1,6	< 1	< 4	4,3
	UO_2 pulbere	< 0,3	<4	10,8	< 0,1	< 0,5	6,8	1,4	8,3	36,0	0,6	0,4	12,1	4,4	4	< 1	< 4	3,1
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	9,7	< 0,1	< 0,5	9,3	1,1	3,4	54,2	0,8	0,3	15,2	2,5	5,3	< 1	< 4	< 2
	$UO_2(NO_3)_2$	< 0,3	< 4	3,8	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 1	2,1	3	0,5	< 0,3	6,8	18	< 1	< 1	< 4	< 2
	$(NH_4)_2U_2O_7$	< 0,3	< 4	14,2	< 0,1	< 0,5	0,9	1,5	3,4	8	0,8	0,4	7,2	15,4	< 1	< 1	< 4	3
10	U_3O_8	< 0,3	< 4	16,5	< 0,1	< 0,5	12,2	1,8	3,5	35,4	1,0	0,7	8,3	10,7	2,4	< 1	< 4	4,2
	UO_2 pulbere	< 0,3	< 4	15,7	< 0,1	< 0,5	16,5	1	4,2	52,6	1,1	1,1	8,9	7,2	7,5	< 1	< 4	10,7
	UO_2 sinterizat	< 0,3	< 4	8,9	< 0,1	< 0,5	12,3	1,3	< 1	51	1	1	10	3	6,9	< 1	< 4	< 2

C	⩽ 200	(⩽ 100)	Mn	⩽ 5	(⩽ 10)
Ca	⩽ 50		Mo	⩽ 20	(⩽ 40)
Cd	⩽ 0,2		Ni	⩽ 20	(⩽ 30)
Cr	⩽ 15	(⩽ 25)	Si	⩽ 30	(⩽ 60)
Cu	⩽ 10		Cl	⩽ 20	

Eu	⩽ 0,15	
Hf	⩽ 0,2	
Th	⩽ 100	
Pb	⩽ 20	
Sn	⩽ 5	
Dy	⩽ 0,15	
F	⩽ 50	(⩽ 10)
Co	⩽ 20	

și nu mai mult de 100 p.p.m. din oricare alt element. Primele valori reprezintă nivelul impurităților în pulberea de dioxid de uraniu, iar cele din paranteze se referă la piesele sinterizate. Materia primă de bază pentru producerea dioxidului de uraniu este concentratul de uraniu (diuranat de amoniu foarte impur); după dizolvare și apoi prin rafinare cu solvenți organici, conținutul de impurități scade în mod spectaculos (de la procente la p.p.m.).

În cursul operațiilor ulterioare de prelucrare a soluției de azotat de uranil pînă la obținerea de piese sinterizate de dioxid de uraniu sinterizat, adică: precipitare, spălare, filtrare, uscare, măcinare, calcinare, reducere, omogenizare, amestecare cu liant, prepresare, granulare, presare, sinterizare și rectificare, datorită proceselor fizico-chimice la care sînt supuși compușii uraniului, cît și din cauza coroziunii și eroziunii materialelor de construcție a utilajelor, conținutul acestor impurități se poate modifica.

Desigur, este foarte important să se cunoască condițiile de producere și amplitudinea acestor modificări pentru un mare număr de elemente.

În acest experiment s-a studiat variația concentrației următoarelor elemente, în funcție de mersul procesului tehnologic: Fe, Co, Cr, Cu, Ca, Mg, Mn, Mo, K, Na, Ni, Pb, V, Zn, Ag, Al, Cd; în viitor se vor aprecia și variațiile concentrațiilor la nemetale, ca: Cl, F, S, P, C, B.

Partea experimentală

Conținutul impurităților (raportat la uraniu) s-a determinat în următoarele produse: soluție purificată de azotat de uranil — $UO_2(NO_3)_2$ —, obținută prin extracție cu solvenți, diuranat de amoniu — $(NH_4)_2U_2O_7$ —, rezultat prin uscarea diuranatului de amoniu umed (obținut prin precipitare și filtrare) la temperaturi de 200 — 250°C, octaoxid de triuraniu — U_3O_8 —, rezultat din calcinarea $(NH_4)_2U_2O_7$ la 650—700°C, dioxid de uraniu pulbere — UO_2 —, rezultat din reducerea cu hidrogen a U_3O_8 la 600—700°C, piese de UO_2 sinterizate la 1 600—1 700°C.

Rezultatele analizelor sînt prezentate în tabelul 1.

Metoda de analiză folosită a fost spectrofotometria de absorbție atomică; s-a ales această metodă deoarece prin specificul ei permite determinarea unor concentrații foarte mici cu o precizie bună și cu o reproductibilitate convenabilă a rezultatelor [3—5]. Numeroase încercări executate pe etaloane, în laboratorul nostru, au demonstrat că atît precizia, cît și reproductibilitatea se încadrează în domeniul 1—5%.

Cantități de aproximativ 10 g din compușii în fază solidă ai uraniului, precum și reziduul rezultat de la evaporarea la 60—70°C a unui volum de soluție rafinată de azotat de uranil, care să conțină între 6 și 8 g uraniu, s-au dizolvat cu o cantitate de acid azotic astfel calculată încît să se obțină un volum de circa 100 ml soluție de azotat de uranil cu o aciditate liberă de 6 M.

S-a procedat la o operație de separare a uraniului, deoarece aspirarea directă a soluțiilor de azotat de uranil (de 60—80 g U/l) prezintă anumite dezavantaje [3], și anume:

a) interferența liniilor din spectrul uraniului cu liniile folosite pentru analiza celorlalte elemente;

b) descreșterea vitezei de aspirare prin creșterea viscozității și a densității soluției;

c) micșorarea absorbției radiației caracteristice anumitor elemente de către uraniu;

d) apariția unor probleme de contaminare radioactivă, care devin importante mai ales în cazul soluțiilor de uraniu îmbogățit.

Această operație s-a realizat prin agitarea, într-o pîlnie de separare, timp de 2 min., a soluției de azotat de uranil cu tributilfosfat (TBP) în raport de 1:1. După un timp de 10—15 min., necesar pentru decantarea fazelor, faza apoasă a fost trecută într-o altă pîlnie de separare, iar cea organică a fost spălată de două ori cu cîte 25 ml HNO_3 6 M. Fazele apoase reunite se spală o dată cu 50 ml TBP 20% în tetraclorură de carbon și de două ori cu cîte 25 ml tetraclorură de carbon. În acest mod se îndepărtează urmele de fosfat care, în general, interferă în determinările prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

Faza apoasă spălată (circa 150 ml) se evaporă la circa 5 ml și se aduce la semn într-un balon cotat de 50 ml, cu apă deionizată. Aceasta constituie soluția folosită pentru efectuarea măsurătorilor respective.

Pentru fiecare set de probe se prepară similar o probă-oarbă a tuturor reactivilor folosiți, și de valoarea ei se ține seama la calcularea concentrațiilor.

Pentru fiecare element analizat s-au trasat diagrame de etalonare avînd pe abscisă concentrația elementului în p.p.m. și pe ordonată absorbanța; etaloanele s-au preparat prin diluții succesive ale unor soluții-standard de 1000 mg/l.

S-a folosit un spectrofotometru de absorbție atomică Varian Techtron AA D 6; parametrii de lucru ai aparatului pentru fiecare element în parte au fost stabiliți conform recomandărilor din manualul de lucru al furnizorului.

Probele din fiecare ciclu de obținere a UO_2 sinterizat au fost analizate în aceeași zi; în acest mod mărimea erorilor sistematice se păstrează constantă pentru acest ciclu.

Calculul concentrațiilor impurităților, în p.p.m. față de uraniu, s-a făcut utilizînd, în cazul trasării diagramelor de etalonare, relația:

$$C\ (\text{mg/kg}) = \frac{C' \cdot V}{m}$$

unde:

C' este concentrația elementului în soluția de analizat, luată din diagrama de etalonare, mg/l;

V — volumul de soluție, 0,05 l;

m — cantitatea de U în proba analizată, kg.

Tabelul 2

VALORILE MEDII ALE CONCENTRAȚIEI ELEMENTELOR, ÎN p.p.m. FAȚĂ DE URANIU

Materialul	Pb	Zn	Ca	Cr	Cu	K	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	Ni
$UO_2(NO_3)_2$	1,5	6,8	12,4	0,6	1,4	7,4	18,2	7,3	0,3	30,6	44,3	1,2
$(NH_4)_2U_2O_7$	1,6	9,6	15,6	1,1	4,2	12,9	26,4	1,7	0,4	29,3	14,7	1,2
U_3O_8	1,8	9,8	13,5	3,2	5,3	13,4	34,9	2,1	0,5	31,3	15,2	2,4
UO_2 pulbere	2,3	11,3	13,5	9,2	5,8	13,9	61,4	1,7	1,0	25,4	14,9	6,3
UO_2 sinterizat	1,0	2,3	10,3	13,3	2,5	2,7	68,8	1,8	1,4	31,9	5,1	6,7

Deoarece valorile concentrațiilor din tabel s-au calculat față de uraniu, a fost necesară și determinarea uraniului.

Conținutul de uraniu în soluțiile de azotat de uranil s-a determinat prin spectrometrie de raze X, conform unei metodici descrise anterior [6]. Conținutul de uraniu în diuranatul de amoniu, octaoxidul de triuraniu și dioxidul de uraniu s-a determinat gravimetric, prin calcinare la 900°C, timp de 3 ore, într-un cuptor cu mufă [7].

Discutarea rezultatelor

Pentru anumite elemente, ca: argint, aluminiu, cobalt, cadmiu, vanadiu, — existente în cantități foarte mici —, nu apar variații sesizabile, în decursul procesului tehnologic concentrațiile lor rămînînd sub limita de detecție posibilă prin această tehnică de lucru, pentru aceste elemente.

De altfel, la interpretarea tuturor rezultatelor trebuie să se țină seamă și de erorile inerente oricărei analize.

Pentru aprecierea mai comodă a evoluției celorlalte elemente în decursul procesului tehnologic s-a procedat la medierea valorilor obținute în cele 10 cicluri pentru fiecare element și pentru fiecare produs; datele sînt prezentate în tabelul 2.

Din rezultatele obținute se pot desprinde următoarele constatări pe procese:

a. *Operația de precipitare*

Deși se admite că metale, ca: Fe, Cr, Cu, Zn, pot forma amine complexe solubile în soluții amoniacale, conținutul lor în materialul uscat rezultat după precipitare este mai mare decît în soluția inițială.

S-au folosit concomitent recipienți de stocare din oțel inoxidabil și polistiren armat cu fibre de sticlă; traseele conductelor au fost integral executate din oțel inoxidabil.

Tot din oțel inoxidabil sînt construite: corpul pompelor dozatoare pentru azotat de uranil și amoniac, instalația de filtrare, tăvile de uscat, instalația de măcinare-sitare a diuranatului de amoniu, precum și vasul dispozitivului de omogenizare, agitatoarele mecanice etc.

Vasele de precipitare, ca și cel de decantare a suspensiei de diuranat de amoniu, sînt executate din sticlă termorezistentă tip borosilicat; s-au folosit și pompe peristaltice pentru vehicularea unor soluții și suspensii, dar acestea nu pot produce poluare.

Coroziunea conductelor, recipienților și a altor componențe ale instalațiilor executate din oțel inoxidabil explică, desigur, creșterile concentrațiilor la Fe și Cr, acestea fiind componente majore ale oțelurilor speciale. Conținutul mai mare în potasiu și calciu se poate explica prin calitatea uneori necorespunzătoare a apei demineralizate folosite la diluarea amoniacului și spălarea precipitatului; se poate admite că și concentrația zincului crește datorită aportului de zinc de pe conductele de apă. Concentrația sodiului și magneziului scade de regulă, ceea ce este normal, deoarece rămîn în soluție.

În eliminarea unor elemente prin precipitare un rol important îl are și *p*H-ul precipitării diuranatului de amoniu, care este egal cu 7—8; la acest *p*H o serie de elemente se mențin în soluție, fiind astfel eliminate.

b. *Operația de calcinare*

Acest proces are o influență mai redusă asupra variației concentrațiilor pentru cele mai multe elemente.

O creștere semnificativă se constată la fier, crom și nichel, dar, cum și concentrațiile inițiale sînt mici, nu se pune problema poluării. Calcinarea (și apoi reducerea) se realizează într-un cuptor avînd tubul de oțel inoxidabil refractar și fiind prevăzut la ambele capete cu dispozitive cu bile, care prin cădere au rolul de a înlătura depunerea de material în interiorul tubului, ceea ce ar putea duce la obturarea lui în timp. Eroziunea tubului, cu pulberi, la temperatură ridicată, precum și desprinderea unor microparticule ale peretelui interior datorită lovirii bilelor explică mărirea concentrației de fier, crom și nichel. Vasul de omogenizare a U_3O_8 este identic cu cel folosit pentru diuranatul de amoniu și UO_2.

c. *Operația de reducere*

Ca și la calcinare, crește conținutul de fier, nichel și crom în mod vizibil; se remarcă o creștere și a conținutului de mangan și zinc.

Reducerea s-a efectuat în același cuptor ca și calcinarea, la o temperatură apropiată; de aceea, și rezultatele la elementele menționate sînt normale. Duritatea dioxidului de uraniu este de 6—6,5 în

scara Mohs, astfel încît eroziunea tubului la cald — mai ales că este un cuptor rotativ — este foarte plauzibilă.

Conținutul celorlalte elemente poate fi considerat staționar în etapa de transformare a U_3O_8 în UO_2.

Trebuie menționat faptul că operația de reducere, precum și cea de sinterizare, de altfel, se efectuează în atmosferă de hidrogen.

d. *Operațiile de presare, sinterizare și condiționarea pieselor*

O remarcă extrem de utilă este aceea că deși se adaugă stearat de zinc în proporție de 0,1—0,5% ca liant al dioxidului de uraniu — adaos necesar pentru o bună presare —, conținutul de zinc în piesa sinterizată este mai mic decît în pulberea de UO_2; aceasta deoarece oxidul de zinc este volatil la temperaturi de peste 1 200°C. De altfel, analiza depozitelor de pe unele piese ale cuptorului a confirmat prezența zincului. Conținutul de crom și mangan, crește; de asemenea, media rezultatelor indică o creștere a conținutului de fier și nichel, dar mai puțin importantă. În mod normal, datorită temperaturii ridicate (1600—1700°C), oxizii multor elemente analizate, precum și cei ai altor elemente eventual prezente trebuie să se elimine măcar parțial prin volatilizare în timpul procesului de sinterizare. Este interesant de observat că conținutul de sodiu rămîne scăzut în piesa finită, deși lichidul de răcire la rectificarea pieselor sinterizate conține azotit de sodiu; aceasta se explică prin eficacitatea spălării în baie ultrasonică.

O problemă specială prezintă molibdenul: concentratele de uraniu au deseori un conținut exagerat de molibden, care nu poate fi redus convenabil prin rafinare cu solvenți, elementele de încălzire și alte componente ale cuptorului de sinterizare sînt din molibden, iar pe de altă parte specificațiile tind spre o normă mai severă pentru molibden.

Din păcate, în cursul procesului tehnologic și, mai ales, la sinterizare conținutul acestui element crește; eliminarea acestei deficiențe se poate face numai în etapa inițială de preparare a concentratului, pentru a se obține din această fază un material cu un conținut cît mai mic de molibden.

Concluzii

Una dintre concluziile importante ce rezultă din acest studiu este că fiecare operație din procesul tehnologic influențează specific asupra modificării conținutului de impurități.

De asemenea tipul utilajului și materialele de construcție influențează conținutul de impurități al uraniului.

Semnificația acestor date constă în aceea că justifică grija pentru alegerea materialelor de construcție a instalațiilor, precum și a schemei de flux tehnologic, mai ales în cazul prelucrării concentratelor de uraniu la nivel industrial.

Din datele obținute pe un număr mare de loturi se poate constata că pentru unele elemente variațiile sînt minore sau concentrațiile sînt mult sub limita admisă; din punctul de vedere al controlului analitic, se desprinde ideea că prelevarea probelor nu este necesară pentru fiecare material intermediar, iar numărul de elemente ce trebuie analizate poate fi redus.

Anumite diferențe între valorile obținute pe loturi, pentru același element, se explică prin diferențele inițiale dintre soluțiile de azotat de uranil sau prin modificarea inevitabilă a unor parametri de lucru; de exemplu, lotul 1 provine dintr-un concentrat cu un conținut anormal de mare de molibden.

Variația conținutului de impurități în cursul unui proces tehnologic normal desfășurat nu poate împieta asupra calității produsului final.

Bibliografie

1. CALDER, G. H., A.E.C.L.-1327, 1961 (Specification number MET-61).
2. CALDER, G. H., A.E.C.L.-1327, 1961 (Specification number MET-47)
3. WALKER, C. R., și VITA, O. A., Anal. Chimica Acta, **43**, 1968, p. 27.
4. JURSIK, M. L., N.L.C.O.-987, 1966.
5. WRIGHT, W. B., Y-838, 1952.
6. DEMETRESCU, S., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 971.
7. *** Edited by C. J. Rodden, "Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle", 2nd edition, Office of Information Services, U.S. Atomic Energy Commission, 1972, p. 70.

* * *

Conferința Națională de Cibernetică, 1—3 octombrie 1981, București

Comisia de cibernetică a Academiei Republicii Socialiste România, împreună cu Catedra de cibernetică economică de la Academia de Studii Economice organizează la București, în perioada 1—3 octombrie 1981, „Conferința Națională de Cibernetică", sub genericul: Cibernetica în slujba dezvoltării economico-sociale a țării.

Lucrările conferinței se vor desfășura pe următoarele secții:

- Teoria sistemelor cibernetice.
- Conducerea și informatica.
- Cibernetica sistemelor vii.
- Cibernetica sistemelor tehnice.
- Cibernetica sistemelor economico-sociale.

De asemenea, în timpul conferinței se vor organiza trei mese rotunde pe următoarea tematică:

- Cibernetica proceselor industriale.
- Aspecte cibernetice ale conducerii: sistem—conducere—control—reglare.
- Cibernetica gestiunii economice

Specialiștii care doresc să participe la această manifestare științifică sînt rugați să solicite informațiile necesare la adresa:

„Academia Republicii Socialiste România — Calea Victoriei nr. 125, București; cod. 70101 — comisia de cibernetică" sau la telefon 49.56.43, Centrul de calcul al industriei chimice.

PETRU ONU
VASILE ABABI

Activitatea catalitică a unor zeoliți sintetici substituiți izomorf cu bor

C.Z. 661.183.6

Pentru determinarea activității catalitice a unor zeoliți substituiți izomorf cu bor s-a utilizat reacția de dezalchilare a cumenului. Datele experimentale au fost obținute pe o instalație de cataliză și cromatografie, adaptată și pentru determinarea gradului de schimb a probelor în forma amoniu. Folosind aceeași instalație s-au determinat și condițiile optime de activare a probelor.

To determine the catalytic activity of some zeolites isomorphously substituted with boron, it was used the dealkylation reaction of cumene. The experimental data were obtained on a catalyst and chromatography plant which was also adapted for the determination of the exchange degree of samples under ammonium form. Using the same plant, the optimal conditions for the activation of samples were also determined.

Для определения каталитической активности некоторих синтетических цеолитов замещённых изомерфом с бором была использована реакция дезалкилирования. Экспериментальные данные были получены на установке для катализа и хромографии, приспособлена и для определения степени замена проб во форме аммонии. Используя ту же установку были определены и оптимальные условия активации проб.

În ultimul timp, industria chimică a luat o puternică dezvoltare, datorită în mare parte succeselor obținute în domeniul catalizei, prin descoperirea unor catalizatori cu caracteristici din ce în ce mai bune. Dintre catalizatorii folosiți pe scară largă în practica industrială fac parte și catalizatorii solizi acizi, ca: aluminosilicații sintetici, anumite tipuri de alumină, iar în ultimul timp zeoliții sintetici cu proprietăți de sită moleculară.

Catalizatorii zeolitici și-au găsit utilizare în procese catalitice de cracare, izomerizare, alchilare, polimerizare etc., și sînt folosiți în procesele industriale, în funcție de structura și aciditatea lor.

Practica industrială și de laborator a dus la constatarea că acești catalizatori au o activitate catalitică bună și o selectivitate deosebită. Totodată, catalizatorii zeolitici sînt mai rezistenți față de otrăvuri, îndeosebi față de compușii cu sulf, azot etc. [1—3]. Zeoliții cu proprietăți de sită moleculară, spre deosebire de catalizatorii clasici, au o structură cristalină poroasă, bine formată, ceea ce asigură o distribuție uniformă a centrilor activi [4—5].

Dintre formele cationice cunoscute, numai sitele moleculare decationizate și cele cu cationi polivalenți, în special cele cu metale rare, prezintă o activitate catalitică deosebită. Pentru majoritatea cazurilor, activitatea catalitică crește proporțional cu gradul de schimb, iar de la o anumită valoare a acestuia rămîne practic constantă.

Se presupune că sitele moleculare decationizate conțin centri activi de tip Lewis-acizi, acceptori de electroni, iar în sitele moleculare în forma cationilor polivalenți s-ar găsi centri activi de tipul Brönsted, donori de protoni. Din literatura de specialitate [6] reiese că centrii Lewis se formează prin descompunerea termică a formei amoniu, iar centrii activi Brönșted s-ar forma în urma acțiunii ionizante a cationilor polivalenți asupra moleculelor de apă, puternic fixate în locuri identice cu aceștia din urmă.

De asemenea, se presupune că centrii activi sînt localizați în aceleași locuri cu cationii, schimbarea sau înlocuirea cationului avînd un efect important asupra proprietăților catalitice ale sitei moleculare [7—8].

Centrii activi de tip Brönșted pot fi puși în evidență prin determinări în IR, prin deuterare și prin analize termogravimetrice [9]. Aciditatea Brönșted rămîne aproximativ constantă între 325 și 550°C, după care începe să scadă treptat, transformîndu-se în aciditate Lewis.

Pentru determinarea activității catalitice a catalizatorilor, inclusiv a celor pe bază de sită moleculară, se utilizează diferite reacții-test, cum ar fi, de exemplu, reacția de dezalchilare a izopropilbenzenului [10—16]. Această reacție este tipică pentru testarea catalizatorilor acizi și are loc cu participarea protonilor și prin intermediul carbocationilor. Reacția conduce în principal la formarea a doi compuși: benzen și propenă. La temperaturi mai mari de 500—525 °C, în produsele de reacție începe să apară hidrogen, stiren sau alfametilstiren, ceea ce indică faptul că reacția de dezalchilare poate să decurgă și printr-un mecanism radicalic. Reacția fiind simplă, atenția cercetătorilor a fost atrasă și de cinetica ei. În cadrul acestei lucrări, reacția de dezalchilare a cumenului a fost utilizată pentru determinarea activității catalitice a unor catalizatori fajazitici, obținuți prin substituția izomorfă a unei părți din aluminiu cu bor.

Ing. PETRU ONU și ing. VASILE ABABI, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Probele luate în studiu au fost sintetizate pe cale hidrotermală, menținîndu-se constante rapoartele moleculare: SiO_2/Al_2O_3; Na_2O/SiO_2; H_2O/Na_2O și variind raportul Al_2O_3/B_2O_3. Unele dintre condițiile de lucru au fost prezentate în lucrări anterioare [17—18]. Au fost obținute cinci probe de site moleculare de tip fajazitic al căror conținut de bor este dat în tabelul 1.

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE B_2O_3

Proba	42	43	44	45	46
B_2O_3, %	0,24	0,16	0,43	1,33	2,02

Pentru comparare, s-au folosit site moleculare de tip *X* și *Y* pe bază de aluminosilicați. Pentru a mări activitatea catalitică, toate probele luate în studiu au fost supuse schimbului ionic cu amoniu și europiu, obținîndu-se site moleculare în forma hidrogen, hidrogen-europiu și europiu. În tabelul 2 sînt prezentate date în legătură cu gradul de schimb ionic și conversia cumenului. Unele dintre datele privind schimbul ionic au fost prezentate într-o lucrare anterioară [19].

Pentru a se obține rezultate reproductibile, cumenul a fost purificat, în special, de hidroperoxid de cumen. Conversia cumenului s-a efectuat pe o instalație de cataliză și cromatografie, folosindu-se metoda pulsului tehnic [20]. Instalația a fost modificată și adaptată pentru determinarea gradului de schimb cu amoniu și pentru regenerarea catalizatorilor zeolitici prin rehidratare (fig. 1). Cantitatea de cumen luată în analiză a fost introdusă în injectorul *10*, vaporii fiind antrenați de gazul purtător și trecuți peste masa de catalizator din reactor. Acesta din urmă are diametrul de 0,48 cm. Produsele de reacție au fost

Tabelul 2

GRADUL DE SCHIMB ȘI CONVERSIA CUMENULUI

Nr.	Proba	Gradul de schimb pentru sodiu, %	Conversia[a] cumenului, %
1	Na—*Y*	0	0
2	Eu—*Y*	6,52	27,2
3	Eu—*Y*	16,67	60,5
4	Eu—*Y*	57,62	60,5
5	H—*Y*	92,12	60,5
6	H—Eu—*Y*[b]	98,18	60,5
7	Na—46	0	0
8	Eu—46	25,83	51,76
9	Eu—46	67,33	52,25
10	H—Na—46	87,32	52,13
11	Eu—45	63,24	48,12
12	Eu—44	66,83	48,32
13	Eu—43	74,41	35,63
14	Eu—42	55,78	2,5
15	Eu—13X	71,44	49,43

a) Cnnversia a $2{,}1507 \cdot 10^{-3}$ mmol cumen/g catalizator.
b) 53,41% Eu și 44,57% H.

trecute în sistemul de cromatografie, unde au fost separate și dozate. Drept gaz purtător, în toate cazurile, s-a folosit heliul. Temperatura de reacție s-a măsurat cu ajutorul unui termocuplu cromel-alumel, dispus adiacent reactorului în zona catalizatorului. În toate cazurile, drept catalizator s-au folosit 0,2 g sită moleculară, uscată la 110°C, și 0,8 g material inert. Probele luate în studiu au fost activate direct în reactor, în curent de heliu. Pentru a cunoaște temperatura la care trebuie activate probele, s-a determinat dependența conversiei cumenului de temperatura de activare. Rezultatele experimentale obținute pentru proba 46, cu un grad de schimb al ionilor de sodiu de 67,33%, sînt prezentate grafic în figura 2. Din figură se constată că pentru o temperatură de 425—430°C, curba prezintă un maxim, și, ca urmare, pentru activarea tuturor probelor, a fost folosită această temperatură.

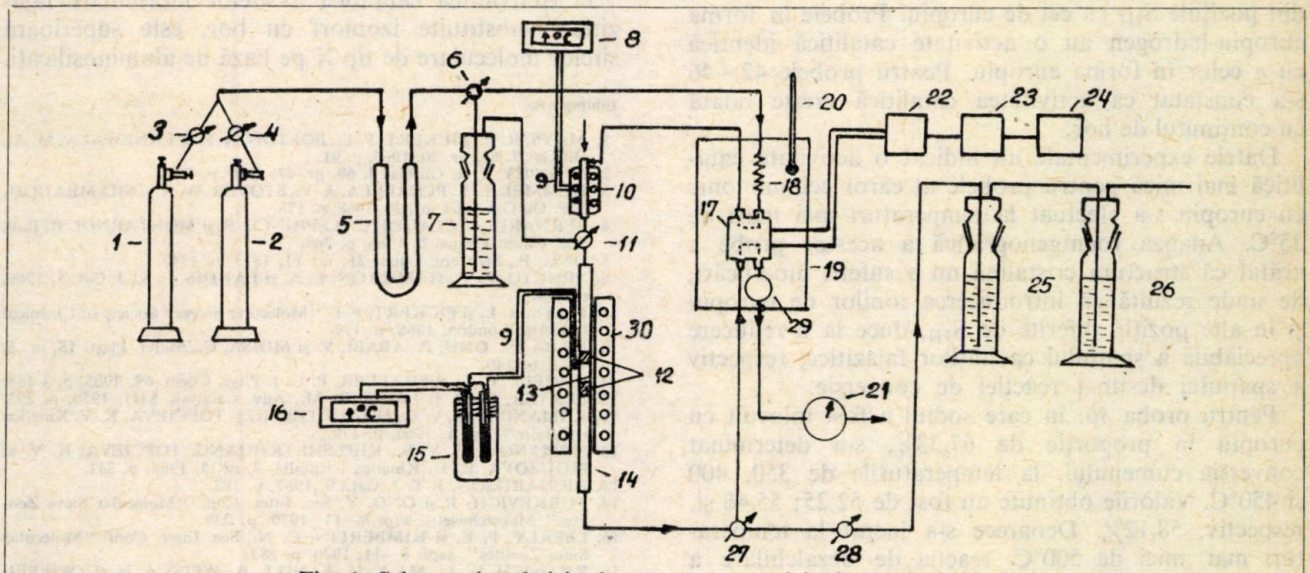


Fig. 1. Schema instalației de testare a activității catalizatorilor:
1 ; 2 — butelii cu aer și heliu; *3, 4, 6, 11, 27, 28* — robineți; *5*—coloană de purificare; *7* — barbotor cu apă; *8, 16* — milivoltmetru; *9* — termocuplu; *10* — injector; *12* — vată de sticlă; *13* — catalizator; *14* — reactor; *15* — vas cu gheață; *17* — detector; *18* — preîncălzitor; *19* — termostat; *20* — termometru; *21* — debitmetru; *22* — tablou de comandă; *23* — amplificator; *24* — înregistrator; *25, 26* — vase barbotoare cu acid; *29* — coloană de separare; *30* — cuptor.

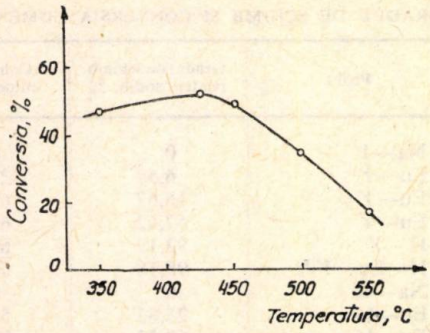


Fig. 2. Conversia cumenului în funcţie de temperatura de activare.

Descompunerea probelor în forma amoniu s-a realizat în acelaşi reactor prin ridicarea treptată a temperaturii (10°C/min) pînă la 425°C. Pentru determinarea gradului de schimb al formelor amoniu, gazul purtător împreună cu amoniacul rezultat din descompunerea formei amoniu a fost trecut prin barbotarele *25* şi *26* umplute cu acid sulfuric 0,1N.

Rezultate şi discuţii

Analizînd datele prezentate în tabelul 2, se constată că procesul de conversie a cumenului este în funcţie de compoziţia chimică a sitei moleculare. Cu cît raportul molar SiO_2/Al_2O_3 este mai mare cu atît şi conversia este mai mare. Dintre probele studiate, cel mai ridicat grad de conversie s-a obţinut în cazul cînd drept catalizator s-a folosit o sită moleculară de tip *Y*, iar cel mai scăzut s-a obţinut cu sita de tip *X*.

Sitele moleculare substituite izomorf cu bor ocupă o poziţie intermediară.

Conversia cumenului depinde de gradul de schimb al ionilor de sodiu, numai pînă la o valoare a acestuia de aproximativ 15%. De aici, reiese că la conversie participă numai centrii activi formaţi în cavităţile fajazitice, ca urmare a substituirii ionilor de sodiu din poziţiile S_{III} cu cei de europiu. Probele în forma europiu-hidrogen au o activitate catalitică identică cu a celor în forma europiu. Pentru probele 42—46 s-a constatat că activitatea catalitică creşte odată cu conţinutul de bor.

Datele experimentale au indicat o activitate catalitică mai mică pentru probele al căror schimb ionic cu europiu s-a efectuat la temperaturi mai mari de 25°C. Analiza roentgenografică a acestor probe a arătat că structura cristalină nu a suferit modificări, de unde rezultă că introducerea ionilor de europiu şi în alte poziţii, diferite de S_{III}, duce la o reducere apreciabilă a spaţiului cavităţilor fajazitice, respectiv a spaţiului destinat reacţiei de conversie.

Pentru proba *46*, în care sodiul a fost înlocuit cu europiu în proporţie de 67,33%, s-a determinat conversia cumenului, la temperaturile de 350, 400 şi 450°C. Valorile obţinute au fost de 52,25; 55,46 şi, respectiv, 58,12%. Deoarece s-a lucrat la temperaturi mai mici de 500°C, reacţia de dezalchilare a cumenului este de ordinul zero, iar cinetica reacţiei este descrisă de ecuaţia:

$$K = \frac{F}{273\ mR} \cdot \ln \frac{1}{1 - Y}$$

unde:

K este constanta vitezei de reacţie, $mol.min^{-1}$, atm^{-1}, g^{-1};

F — viteza gazului purtător, în condiţii normale, cm^3/min;

m — masa de catalizator, g;

Y — fracţia de cumen care a suferit conversia.

În toate determinările experimentale, viteza gazului purtător, precum şi masa de catalizator au fost aceleaşi, şi, ca urmare, valoarea ln $1/1-Y$ este proporţională cu viteza de reacţie şi poate fi utilizată ca o măsură a activităţii catalizatorului. Folosind relaţia lui Arrhenius, care leagă constanta de viteză de energia de activare, s-a calculat valoarea energiei de activare din panta dreptei rezultată din reprezentarea grafică: ln.ln $1/1-Y = f(1/T)$. Aplicînd această metodă pentru proba *46*, s-a găsit că energia aparentă de activare este egală cu 35 kcal/mol, valoare comparabilă cu cea dată în literatură.

Concluzii

Cercetarea activităţii catalitice a unor zeoliţi sintetici substituiţi izomorf cu bor a dus la următoarele concluzii:

1. Activitatea catalitică a sitelor moleculare substituite izomorf cu bor, în forma hidrogen sau europiu, pentru acelaşi raport SiO_2/Al_2O_3, este comparabilă cu cea a zeoliţilor de tip fajazitic.

2. Activitatea catalitică creşte odată cu conţinutul de bor.

3. Conversia cumenului depinde de gradul de schimb al ionilor de sodiu, numai pînă la o valoare a acestuia de aproximativ 15%, după care rămîne constantă.

4. Activitatea catalitică în reacţia de dezalchilare a cumenului este dată numai de centrii activi din interiorul cavităţilor fajazitice.

5. Schimbul ionic la temperatură mai mare de 25°C măreşte gradul de schimb, precum şi densitatea ionilor, dar reduce din activitatea catalitică a probelor.

6. Activitatea catalitică a sitelor moleculare fajazitice, substituite izomorf cu bor, este superioară sitelor moleculare de tip X pe bază de aluminosilicaţi.

Bibliografie

1. MAYS, R. L., PICKERT, P. E., BOLTON, A. P. şi LANEWALA, M. A., Oil Gas J. **63**, nr. 20, 1965, p. 91.
2. MURPHY, J. R. Oil Gas J. **68**, nr. 47, 1970, p. 70.
3. DEMMEL, E. J., PERRELLA, A. V., STOVER, W. A. şi SHAMBAUGH, J. P. Oil Gas J. **64**, nr. 20, 1968, p. 178.
4. BERNARD, J., CLAUDE C., LEPRINCE, P. şi MONTARNOL R, Bull. Soc. Chim. France **2**, 1966, p. 709.
5. ONU, P., St. Cerc. Chim. **21**, nr. 11, 1973, p. 1343.
6. VENUTO, P. V., HAMILTON, L. A. şi LANDIS, L. S., J. Cat. **5**, 1966, p. 484.
7. MAYS, R. L. şi PICKERT, P. E. "Molecular Sieves" Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 112.
8. BÎLBĂ, N., ONU, P., ABABI, V. şi MOISA, C., Mater. Plast. **15**, nr. 3, 1978, p. 140.
9. ANGELL, C. L. şi SHAFLER, P. C. J. Phys. Chem. **69**, 1965, p. 3 464.
10. PRATER, C. D. şi LAGO, R. M., Adv. Catalysis XIII, 1956, p. 293.
11. ROMANOVSKI, V. B., HO SHI THONG şi TOPCIEVA, K. V. Kinetica i Kataliz **7**, nr. 1, 1966, p. 179.
12. ROMANOVSKI, V. B., KHO-SHI-TKHOANG, TOPCIEVA, K. V. şi PIGUZOVA, L. T., Kinetica i Kataliz, **7**, nr. 5, 1966, p. 841.
13. RICHARDSON, J. T. J. Cat., 9, 1967, p. 182.
14. TURKEVICH, J. şi ONO, Y, Sec. Inter. Conf. "Molecular Sieve Zeolites" Massachusetts, sep. 8—11, 1970, p. 239.
15. EBERLY, P. E. şi KIMBERLIN, C, N., Sec. Inter. Conf. "Molecular Sieve Zeolites", sept. 8—11, 1970, p. 283.
16. KRANICH, W. L., MA Y. H., SAND L. B., WEISS A. H. şi ZWIEBEL J. Sec. Inter. Conf. "Molecular Sieve Zeolites", sept. 8—11, 1970, p. 802.
17. ONU, P, şi ABABI, V. An. şt. Univ. Iaşi, s.n. secţ. Ic, XVII, nr. 1, 1971, p. 95.
18. ONU, P. şi ABABI, V., Mater. de Constr., **3**, 1973, p. 176.
19. ONU, P. şi ABABI, V. Rev. Roumaine Chim.**19**, nr. 7, 1974, p. 1279.
20. EMMETT, P. H., KOKES, R. V. şi TOBIN, H. P. J. Am. Chem. Soc. **77**, 1956, p. 5 860.

AUREL TEODORU
IOAN NICOLAE

Aspecte ale reducerii consumului de energie în instalațiile de electroliză a NaCl

C. Z. 661.418

Creșterea prețului energiei impune modificarea obiectivului economic de la scăderea cheltuielilor de investiții la reducerea consumurilor energetice. Elemente de conducere a procesului de electroliză cu diafragmă, progresele realizate prin înlocuirea grafitului cu titan activat, activizarea catozilor și îmbunătățirea calității diafragmei, sînt analizate prin prisma aportului adus în reducerea consumurilor energetice din industria clorului.

The increase of electric power costs is imposing the modification of the economic objective from the decrease of investment costs to the reduction of energy requirements. Control elements of the diaphragm electrolysis process, the progress achieved by the replacement of graphite with activated titanium, the cathode activation and the improvements of the diaphragm quality are analysed in the light of the contribution achieved by reducing the energy consumption in the chlorine industry.

Рост стоймости энергии заставляет модифицировать экономический объектив от снижения расходов капиталовложения к сокращению энергетических затрат. Элементы управления процесса электролиза с диафрагмой, прогрессы осуществляемые через замену графита активированным титаном, активизация катодов и улучшение качества диаффрагмы, анализированы через призму принесенного вклада в сокращение энергетических расходов из хлорной промышленности.

Producția clorului și a sodei caustice electrolitice a crescut în mod spectaculos în ultimii 30 de ani, atît pe plan mondial, după cum se poate vedea în figura 1, cît și în țara noastră. Dat fiindcă cea mai mare parte a clorului se produce pe cale electrolitică, energia electrică necesară în lume pentru această producție se estimează la peste 100 miliarde kWh/an, corespunzător unei puteri de 13 000 MW.

Dacă în trecut, pînă în anul 1974, obiectivele principale urmărite de modernizarea instalațiilor de producere a clorului constau în reducerea cheltuielilor de investiții și întreținere, îmbunătățirea calității produselor și reducerea poluării, odată cu creșterea vertiginoasă a prețului la țiței și implicit a creșterii prețului energiei electrice și energiei termice, procupările principale se dirijează spre reducerea consumurilor energetice.

Clorul se produce în prezent în celule de electroliză cu catod de mercur sau cu diafragmă. În ultima perioadă s-au pus în exploatare la scară industrială cîteva instalații cu celule cu membrane schimbătoare de ioni, care prezintă o serie de avantaje privind structura consumului total de energie (fig. 2) și puritatea produselor.

Construcția instalațiilor de electroliză cu celule cu catod de mercur, care erau foarte răspîndite într-o serie de țări ca R.F.G., Japonia ș.a., a suferit o stagnare în ultimii 10 ani datorită, în special, poluării cu mercur, cu consecințe foarte grave, mai ales în Japonia. Totuși datorită perfecționărilor importante care s-au adus unora dintre aceste instalații și a eliminării aproape complete a pierderilor de mercur, acest argument și-a pierdut din însemnătate.

O alegere a tipului de celulă de electroliză pentru o nouă instalație trebuie analizată sub mai multe aspecte, aceasta depinzînd de capacitatea instalației, prețul energiei electrice și termice și o serie de alte condiții locale.

În R.S.R. există o importantă producție de clor realizată în instalații cu catod de mercur și în instalații

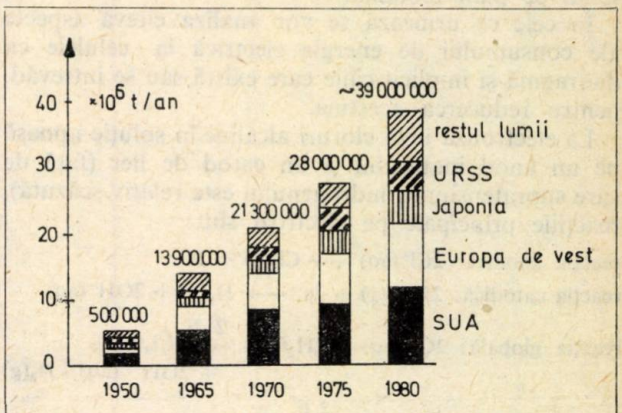


Fig. 1. Producția mondială de clor

Ing. AUREL TEODORU și ing. IOAN NICOLAE, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

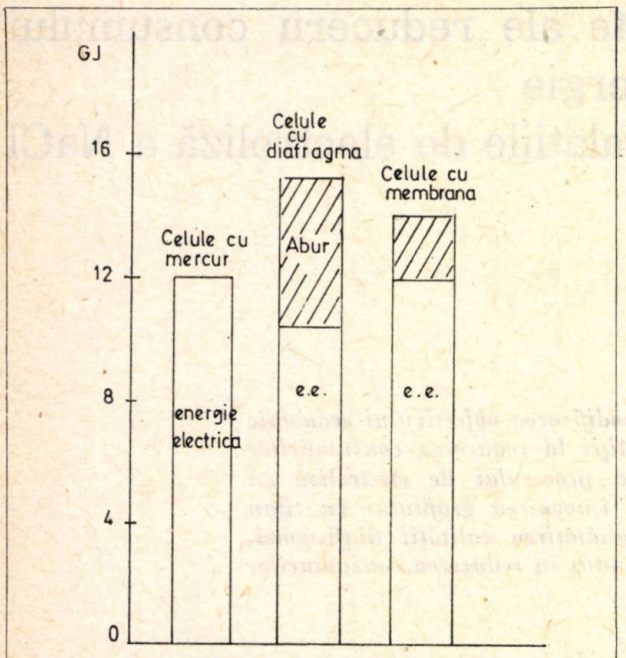


Fig. 2. Consumul total de energie pentru 1 t clor şi corespondentul în leşie de NaOH 50%

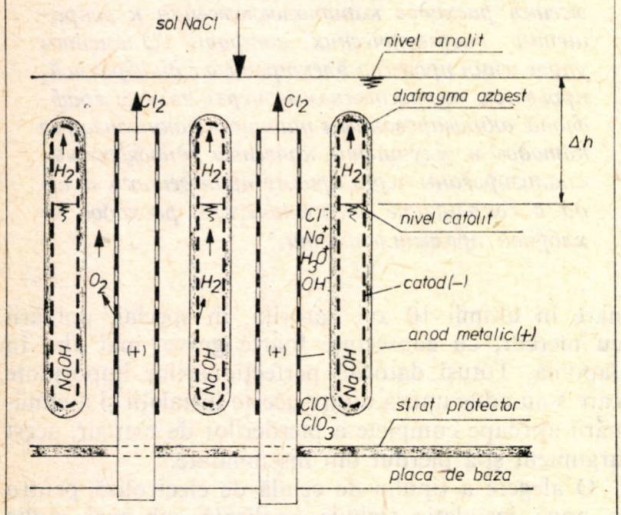


Fig. 3. Schema celulei de electroliză cu anozi metalici

cu diafragmă, ponderea acestora din urmă fiind aproximativ de 60%, foarte apropiată de cea existentă pe plan mondial.

În cele ce urmează se vor analiza cîteva aspecte ale consumului de energie electrică la celulele cu diafragmă şi implicit căile care există sau se întrevăd, pentru reducerea acestuia.

La electroliza unei cloruri alcaline în soluţie apoasă pe un anod inatacabil şi un catod de fier (faţă de care supratensiunea hidrogenului este relativ scăzută), reacţiile principale pe electrozi sînt:

reacţia anodică: $2Cl^-(aq) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

reacţia catodică: $2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$

reacţia globală: $2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{2\ F} Cl_2(g) + 2OH^-(aq) + H_2(g)$

sau $2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{2\ F} Cl_2(g) + 2NaOH(aq) + H_2(g)$

O schemă a instalaţiei de electroliză cu diafragmă se arată în figura 3.

În figura 4 se indică circulaţia fluidelor pe suprafaţa catodică.

Prin reacţia dintre apă şi clorul din anolit se formează acid hipocloros şi clorat. La o valoare a *p*H-ului de aproximativ 3,5 tipică pentru o soluţie saturată de clor, viteza de formare a cloratului este redusă, dar creşte rapid cu reducerea aciditătii.

Variaţia conţinutului de hidroxid în catolit are influenţă directă asupra randamentului de curent şi a conţinutului de hipoclorit şi clorat. La o concentraţie în jur de 4 M NaOH randamentul de curent este maxim şi conţinutul de hipoclorit şi clorat minim (fig. 5). Dacă concentraţia în hidroxid scade, randamentul de curent se reduce lent şi formarea hipocloritului se accentuează. Pe de altă parte la o creştere a concentraţiei de sodă are loc o scădere bruscă a randamentului de curent şi apariţia cloratului.

Concentraţia soluţiei de clorură de sodiu cu care se alimentează celulele de electroliză este, de asemenea, de o importanţă majoră şi trebuie să fie cît mai apro-

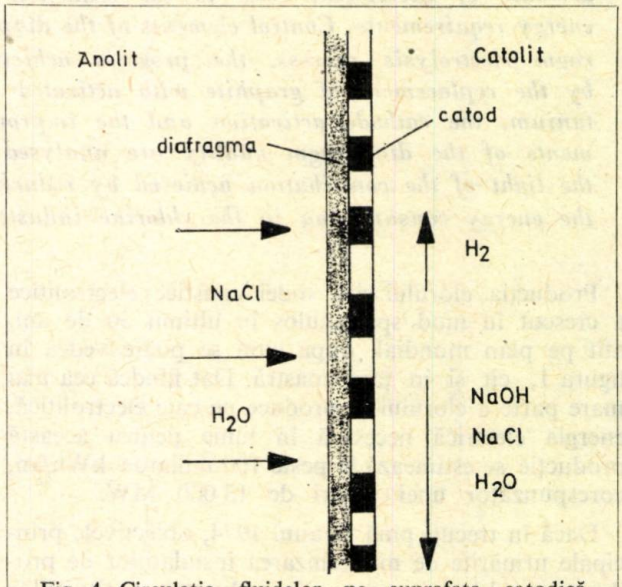


Fig. 4. Circulaţia fluidelor pe suprafaţa catodică

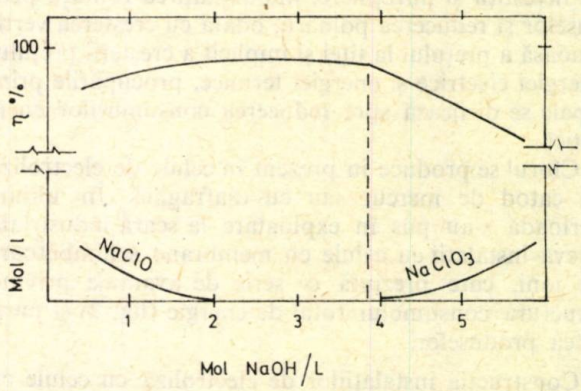


Fig. 5. Randamentul de curent, conţinutul de hipoclorit şi clorat în funcţie de concentraţia hidroxidului în catolit

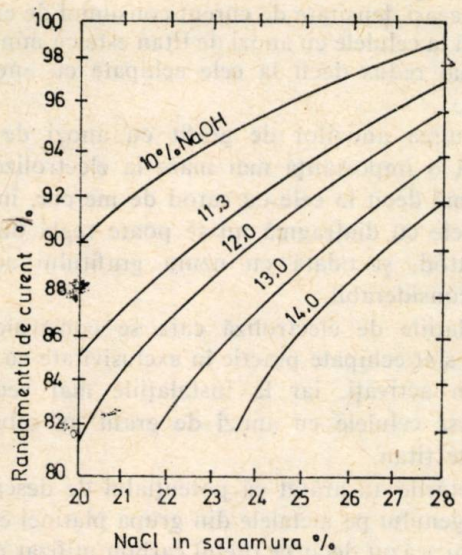


Fig. 6. Efectul concentrației NaCl din saramură și a NaOH din catolit asupra randamentului de curent

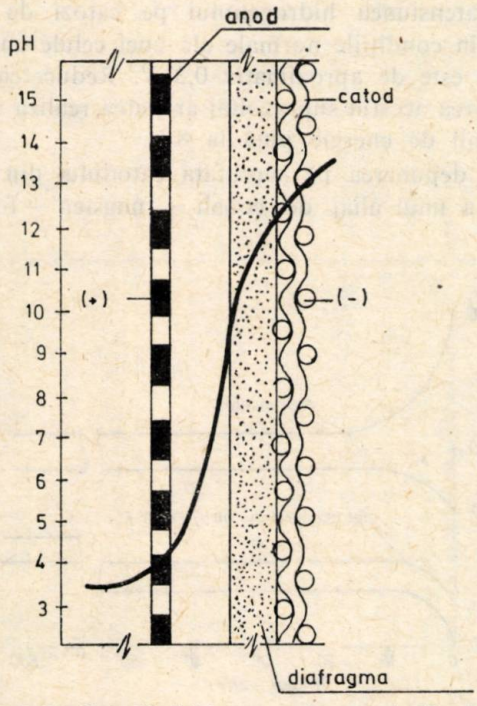


Fig. 7. Profilul *p*H-ului într-o secțiune verticală printr-o celulă cu diafragmă

piată de limita de saturație. Se consideră satisfăcătoare o concentrație de 320 g NaCl/l (aprox. 5,45 moli). Influența concentrației clorurii de sodiu în saramura de alimentare, precum și a concentrației hidroxidului de sodiu din catolit se poate vedea în figura 6 și tabelul 1.

Datele din tabelul 1 se referă la celule de electroliză cu diafragmă și anozi de grafit.

În figura 7 se arată profilul *p*H-ului într-o secțiune verticală a unei celule cu diafragmă. Se observă că la distanțele mai mici (între anod și catod), anozii vor lucra la un *p*H mai ridicat al saramurii, generînd mai mult oxigen. În plus clorul va deteriora diafragma atît mecanic cît și chimic și va reacționa mai ușor cu soda caustică din apropiere dînd mai mult clorat.

Analizîndu-se bilanțul tensiunilor unei celule de electroliză cu diafragmă (fig. 8) se observă că cele

Tabelul 1

DATE DE FUNCȚIONARE A CELULEI CU DIAFRAGMĂ LA 95°C ȘI 27% NaCl ÎN SARAMURA DE ALIMENTARE.

Produsul			Randament de curent, %	Consum de grafit, kg/t Cl_2	Apa de evaporare pînă la 50% NaOH, kg H_2O/kg. NaOH
g NaCl / g NaOH	(x)	NaOH, %			
0,8	0,645	15	89	8,2	2,8
0,9	0,62	14,4	90,8	6,9	4
1,0	0,59	13,7	92,3	5,7	4,3
1,1	0,575	13,0	93,4	4,9	4,6
1,2	0,55	12,45	94,5	4,1	4,8
1,3	0,53	11,8	95,4	3,4	5,1
1,4	0,51	11,3	96,1	2,9	5,4
1,5	0,495	10,9	96,8	2,4	5,6
1,6	0,475	10,4	97,4	1,9	6

(x) = factor de conversie $\left(\frac{\text{mol NaOH}}{\text{mol NaOH} + \text{mol NaCl}}\right)$

mai mari pierderi de tensiune — respectiv de energie — sînt în electrolit, în diafragmă și datorită supratensiunii catodice. Pierderi mai reduse se datoresc efectului bulelor, pierderi în metal și datorită supratensiunii anodice. Valorile din figura 8 se referă la o celulă standard cu anozi de titan. În exploatare valorile tensiunii și deci și pierderile de energie pot fi cu mult mai mari.

În mod corespunzător, cercetările și măsurile luate pentru economisirea de energie, s-au orientat pentru reducerea pierderilor majore menționate.

O realizare de mare importanță în ceea ce privește perfecționarea tehnologiei de electroliză, a fost înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan activați (DSA).

Grafitul, material tradițional pentru anozi are serioase dezavantaje. Are o rezistență electrică relativ ridicată ceea ce contribuie la creșterea energiei consumate. Este erodat și consumat de bulele de clor

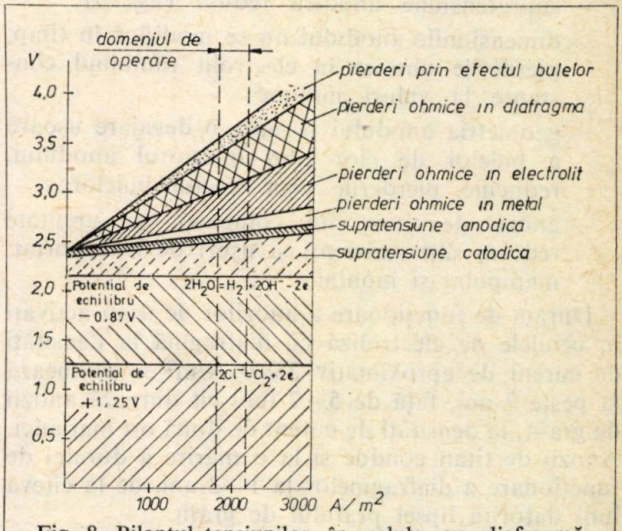


Fig. 8. Bilanțul tensiunilor în celula cu diafragmă

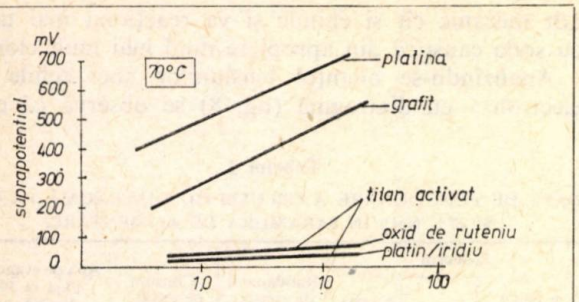


Fig. 9. Supratensiunea anodică a diverselor materiale în saramură acidă 22%

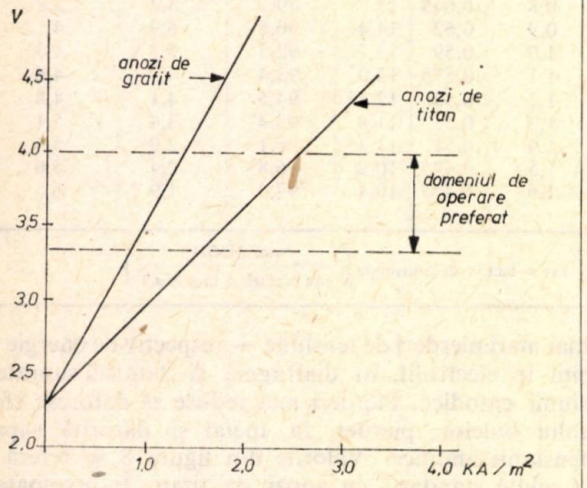


Fig. 10. Variația tensiunii în funcție de intensitate la anozii de titan și grafit

la suprafață și prin reacție cu oxigenul. Grafitul nu are o suprafață adecvată pentru ușurarea degajării clorului din saramură.

Cu toate aceste probleme, grafitul a fost cel mai economic material pentru anozi, pînă la apariția anozilor de titan activați cu oxid de ruteniu și alți oxizi sau cu aliaj platin — iridiu.

Principalele avantaje ale anozilor de titan activați în comparație cu anozii de grafit, sînt:

— supratensiune anodică redusă (fig. 9);
— dimensiunile anodului nu se modifică în timp, pierderile ohmice în electrolit rămînînd constante la valori minime;
— geometria anodului permite o degajare ușoară a bulelor de clor prin interiorul anodului, reducînd pierderile prin efectul bulelor;
— anozii de titan sînt compacți, au greutate redusă, sînt rezistenți și ușori de transportat, manipulat și montat.

Durata de funcționare a anozilor de titan activați în celulele de electroliză cu diafragmă la densități de curent de aproximativ 2 000 A/m² se estimează la peste 7 ani, față de 5—7 luni cît durează anozii de grafit, la densități de curent de două ori mai mici. Anozii de titan conduc și la o mărire a duratei de funcționare a diafragmelor la 1—2 ani, de la cîteva luni datorită lipsei prafului de grafit.

În figura 10 se arată variația tensiunii în funcție de intensitate în celulele de electroliză echipate cu anozi de grafit și anozi de titan activați. Rezultă că la aceeași densitate de curent consumul de energie electrică la celulele cu anozi de titan este cu minimum 20% mai redus decît la cele echipate cu anozi de grafit.

Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan prezintă o importanță mai mare la electrolizele cu diafragmă decît la cele cu catod de mercur, întrucît la celulele cu diafragmă nu se poate regla distanța anod-catod, și odată cu uzura grafitului aceasta crește considerabil.

Instalațiile de electroliză care se construiesc în prezent sînt echipate practic în exclusivitate cu anozi de titan activați, iar la instalațiile mai vechi se înlocuiesc celulele cu anozi de grafit cu celule cu anozi de titan.

Cercetările au arătat că potențialul de descărcare a hidrogenului pe metalele din grupa platinei este cu mult mai scăzut decît pe oțelul carbon utilizat pentru construcția catozilor, dar această soluție nu poate fi luată în considerație din motive economice.

Supratensiunea hidrogenului pe catozi de oțel moale în condițiile normale ale unei celule cu diafragmă este de aproximativ 0,3 V. Reducerea sau eliminarea acestui supravoltaj ar putea realiza astfel economii de energie pînă la 8%.

Prin depunerea pe suprafața catodului din oțel moale a unui aliaj de cobalt — tungsten — fosfor,

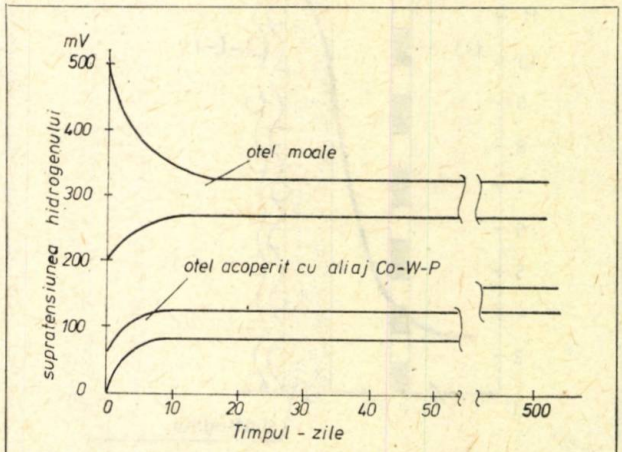


Fig. 11. Variația supratensiunii hidrogenului în timp

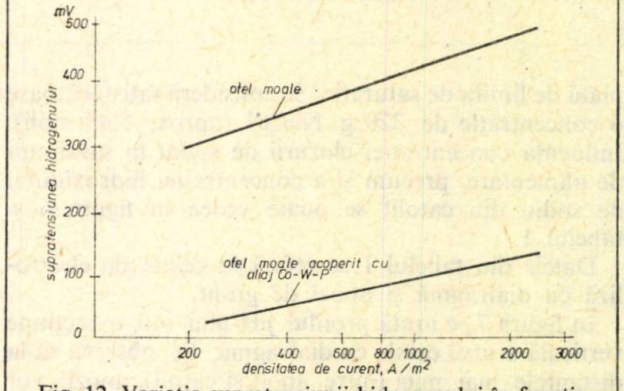


Fig. 12. Variația supratensiunii hidrogenului în funcție de densitatea de curent

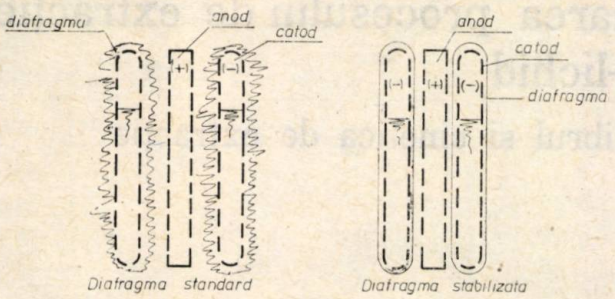


Fig. 13. Aspect comparativ între diafragma standard şi diafragma stabilizată.

folosind hidrosulfit de sodiu ca agent de reducere, urmată de o oxidare interioară la 400—450°C, se obţine o suprafaţă activă a catodului cu o supratensiune redusă a hidrogenului.

În figura 11 se arată variaţia în timp a supratensiunii hidrogenului pe catozi de oţel moale şi activaţi.

Catozii activaţi au iniţial o supratensiune de 0,02—0,08 V care creşte treptat la 0,08—0,13 V, creştere ce poate fi atribuită unei schimbări de structură a suprafeţei.

Variaţia supratensiunii în funcţie de densitatea de curent este redată în figura 12.

Printr-o serie de experimentări în diverse tipuri de celule de electroliză cu diafragmă cu o compoziţie a catolitului de 10—11% NaOH şi 15% NaCl la 90°C, s-a constatat în medie o reducere minimă a supratensiunii pe catozii de oţel activat faţă de oţelul moale de la 0,3 V la 0,13 V în toate cazurile, sau o reducere a voltajului celulei cu 170—250 mV.

Această reducere a durat 147 pînă la 500 zile, rezultînd o economie de energie electrică de pînă la 7%.

Atît din exploatarea instalaţiilor de electroliză cît şi din multiplele lucrări de cercetare efectuate se cunoaşte importanţa majoră pe care o prezintă diafragma în procesul de electroliză. O permeabilitate necorespunzătoare a diafragmei favorizează migrarea ionilor OH^- spre anod cu formarea ionului clorat în anolit avînd ca rezultat o scădere sensibilă a randamentului de curent şi o impurificare a catolitului cu clorat cu efecte dăunătoare la faza de concentrare a leşiilor electrolitice. O distanţă mărită între anod şi catod conduce la creşterea pierderilor ohmice în electrolit iar colmatarea diafragmei datorită impurităţilor din saramură şi a prafului de grafit (în cazul anozilor de grafit) măresc pierderile de tensiune în diafragmă.

Din această cauză lucrările efectuate urmăresc pe de o parte reducerea la minimum posibil a distanţei anod—catod, fără însă să se depăşească limita la care zona alcalină din imediata vecinătate a catodului influenţează negativ procesul de electroliză, iar pe de altă parte îmbunătăţirea calităţii diafragmei propriu-zise pentru a corespunde în cît mai mare măsură unei eficienţe sporite.

Diafragma trebuie să fie poroasă, inertă, separînd în acelaşi timp produsele de electroliză. Ea trebuie să reziste mediului ambiant pe o parte acid şi oxidant, pe cealaltă parte, bazic şi reducător. Să nu se deterioreze la temperatura de 90—110°C, la eroziunea mecanică din partea lichidelor şi a gazelor în continuă mişcare.

Diafragma standard, formată din fibre de azbest depuse dintr-o suspensie alcalină pe catodul de oţel, se umflă în timpul funcţionării mărindu-şi mult volumul.

Prin impregnarea diafragmei cu polimeri urmată de o topire ulterioară a polimerului se obţine o diafragmă stabilizată care nu îşi modifică geometria în timpul funcţionării (fig. 13).

Polimerul folosit este în general orice material termoplastic rezistent din punct de vedere mecanic şi chimic faţă de mediul ambiant al celulei.

Se pot utiliza, de asemenea, polimeri fluoruraţi de tip Teflon (R) — Halar (R).

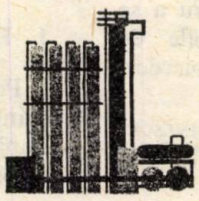
Polimerul sub formă de praf se amestecă cu suspensia de fibre de asbest şi se depune pe catod prin vacuumare, urmată de uscarea şi topirea polimerului prin încălzire la o temperatură corespunzătoare. Se obţine astfel o diafragmă stabilizată ale cărei dimensiuni nu se modifică în timpul funcţionării, creîndu-se astfel condiţii pentru reducerea distanţei anod — catod şi o comportare superioară în timp a diafragmei.

Unele firme de specialitate afirmă că se pot obţine pe această cale economii de energie pînă la 8%.

Desigur că cele cîteva aspecte menţionate nu epuizează sursele de reducere a consumului energetic în celulele de electroliză cu diafragmă, aceasta depinzînd şi de tipul constructiv al celulei şi într-o mare măsură de condiţiile de exploatare.

Bibliografie

1. SPAZIANTE, P. M. New Developments in Electrodes and Electrolytic Cells for Lower Energy Consumption, The First Chemical Congress of the North American Continent Mexico City, nov. 30 — dec-5, 1975
2. SPAZIANTE, P. M. Energy Requirements of Various Chloro-Alkali Technologies in "Proceedings of the Oronzio de Nora Symposium", Venice, 15th — 18 th may 1979, p. 3.
3. DARLINGTON, W. B, Activated Cathodes for Reduced Power Consumption in Electrolytic Cells, in "Proceedings of the Oronzio de Nora Symposium" Venice, 15 th — 18 th may 1979, p. 30.
4. GALLONE, P., Trattato di Ingegneria Elettrochimica, Tamburini Editore, Milano, 1973.
5. PAPP, R., Quick Survey on the Chlorine-Caustic Cell Technology in 1976, Bit Biarritz, 28 may 1976.
6. TOMAS, H. V., Advanced Technology in Chlorine Production, Seminarul tehnic pentru industria chimică, S.U.A, Bucureşti 3 noiemb. 1975.
7. GUGLIELMI, G., Advanced Technology in Chlorine Caustic Soda Production Plants, The Institution of Chemical Engineers, London Congress, may 12, 1977.
8. COOKE, B. TAFFE, P. Chemical Age, 119, nr. 3122, (22 iunie), 1979, p. 18.
9. * * * Brevet S.U.A. nr. 76.14508.
10. * * * Patent Belgia nr. 318640.
11. * * * Brevet S.U.A. nr. 3795603—1974.



OCTAVIAN SMIGELSCHI
GHEORGHIȚA I. JINESCU
CORNELIA BALABAN
ROMULUS DIMA
PAUL VASILESCU

Modelarea procesului de extracție solid—lichid

I. Echilibrul și cinetica de extracție

C.Z. 66.061.4..001.57

Studiul experimental efectuat asupra echilibrului termodinamic solid—lichid și cineticii extracției solid—lichid în procesul de obținere a zahărului din sfecla de zahăr a permis obținerea unor relații și concluzii calitative necesare elaborării unui model matematic al procesului de extracție și a unui program de calcul pentru dimensionarea extractoarelor industriale.

The experimental study carried out on the solid-liquid thermodynamic equilibrium and the solid-liquid extraction kinetics in the manufacturing process of sugar from sugar beet enabled to obtain some qualitative relationships and conclusions necessary to the elaboration of a mathematical model for the extraction process and a computation program for the design of commercial extractors.

Экспериментальное изучение термодинамического равновесия жидкоствердое тело и кинетики экстракции в процессе получения сахара из сахарной сфеклы привело к получению соотношений и количественных выводов необходимых для разработки математической модели процесса экстракции и вычислительной программы для установления размеров промышленных экстракторов.

Operația de extracție solid — lichid constituie o fază importantă, uneori determinantă, pentru numeroase procese tehnologice utilizate în industria chimică (medicamente, coloranți etc.), în industria alimentară etc.

Extracția solid — lichid este un proces de transfer de masă (de difuziune) caracterizat de echilibrul termodinamic și de viteza de transfer de masă.

Proiectarea și realizarea utilajului (extractor sau difuzor) în care are loc procesul de extracție solid — lichid implică determinarea riguroasă a condițiilor hidrodinamice, a concentrației maxime a lichidului de extracție în raport cu conținutul de substanță solubilă din solid, a vitezei de difuziune, precum și a influenței diverselor proprietăți ale celor două faze și a unor parametri tehnologici de operare asupra vitezei de difuziune.

În această lucrare s-au studiat problemele de echilibru termodinamic solid — lichid și de cinetică a extracției solid — lichid în scopul elaborării modelului matematic necesar dimensionării tehnologice a extractoarelor industriale.

Prin elaborarea modelului matematic și realizarea programului de calcul se pot proiecta noi extractoare industriale, se pot determina condițiile tehnologice de operare pentru extractoarele industriale existente în funcție de calitatea substanței solide, pentru a se asigura extragerea cantității maxime posibile de substanțe solubile utile din particulele solide, pierderi minime de substanțe solubile, precum și o cantitate minimă de impurități în lichidul de extracție.

Extractorul industrial cel mai utilizat în țară (RT2) este un sistem perfecționat al extractorului Bergé (RT1) și constă dintr-un tambur cilindric divizat în interior în 32 de compartimente. Pe toată lungimea tamburului se găsesc două spire metalice care formează două culoare elicoidale distincte, izolate între ele. Tamburul cilindric este împărțit în doi semicilindri printr-un perete despărțitor, sudat pe cilindru. Circulația particulelor solide în contracurent cu lichidul de extracție se face prin tăieturile pătrate existente în spire, iar dirijarea lor de la o celulă la alta se face de către un jgheab, înclinat, din tablă.

În aparat are loc un număr de amestecări egal cu numărul celulelor. Particulele solide sînt în mod succesiv în contact cu lichidul de difuziune și separate de acesta, datorită trecerii lor dintr-o celulă în alta. Repetarea separării mecanice dintre solid și lichid, precum și punerea în contact a acestuia cu lichidul de difuziune, din ce în ce mai sărac în substanțe solubile, asigură realizarea extracției cu contact multiplu în contracurent și, ca atare, un randament ridicat.

1. Echilibrul procesului de extracție

Prin contactarea unei faze solide ce conține substanțe solubile cu un solvent al acestora se obține, după un timp suficient de îndelungat, o repartiție stabilă a substanțelor solubile între cele două faze.

Dr. ing. OCTAVIAN SMIGELSCHI, dr. ing. GHEORGHIȚA I. JINESCU, ing. CORNELIA BALABAN, ing. ROMULUS DIMA și ing. PAUL VASILESCU, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Echilibrul termodinamic la extracția solid — lichid poate fi reprezentat prin ecuațiile [1]:

$$\frac{c}{g} = m \qquad (1)$$

$$\frac{c'}{g'} = m' \qquad (2)$$

în care:

c, c' sînt concentrațiile substanțelor solubile utile și neutile în lichidul de difuziune;

g, g' — concentrațiile substanțelor utile și neutile în solid;

m, m' — constantele de echilibru pentru substanțele solubile utile și neutile.

În literatura de specialitate problema echilibrului solid — lichid la extracție este surprinzător de rar abordată, în raport cu importanța sa asupra randamentului și cineticii procesului, ignorîndu-se în special studiul echilibrului substanțelor solubile neutile.

Prin analogia cu alte procese de transfer de masă, se poate considera ca posibilă dependența constantelor de echilibru m și m' de concentrație, de temperatura de reacție și de calitatea particulelor solide.

Studiul acestor dependențe constituie unul dintre obiectivele acestei lucrări.

1.1. *Determinări experimentale*

Studiul echilibrului procesului de extracție a necesitat conceperea și realizarea unei instalații experimentale de laborator, la care s-au avut în vedere următoarele deziderate: realizarea, pe cît posibil, a condițiilor hidrodinamice caracteristice extractorului industrial și a unui regim termic determinat. Instalația constă, în principal, dintr-un termostat și un dispozitiv mecanic de realizare a contactului solid — lichid, care simulează condițiile hidrodinamice de funcționare a extractorului industrial tip RT2.

În lichidul termostatat se introduce o cuvă ce conține lichidul de extracție, a cărui temperatură este indicată de un termometru. În această cuvă se introduce un coș perforat, care conține particule de solid, ce are o mișcare continuă de translație pe verticală, cu timpi de staționare în cele două poziții extreme. Această mișcare, prin care se realizează ciclul de contactare solid — lichid din extractor, se obține cu ajutorul unei role ce glisează pe o camă de formă specială, acționată de un motor electric de turație variabilă prin intermediul unei reducții.

Coșul perforat este prevăzut la partea superioară cu un capac ușor demontabil, pentru a permite schimbarea particulelor solide.

Comparativ cu aparatele prezentate în literatură [3], aparatul de extracție elaborat are avantajul că permite realizarea unei intensificări a transferului de masă prin mișcarea pe verticală de du-te-vino a particulelor solide, precum și posibilitatea simulării cît mai precise a procesului de extracție din utilajul industrial.

În cazul determinărilor experimentale de echilibru s-a urmărit variația conținutului de substanțe solubile utile și neutile din lichidul de extracție cu conținutul acestora din particulele solide, pentru o gamă de temperaturi cuprinsă între 60 și 75°C, în care funcționează extractoarele industriale existente în țară.

Cantitatea de lichid de extracție introdusă în cuvă a fost de 2,5 l pentru a asigura contactul particulelor de solid cu lichidul de extracție, în timpul deplasării pe verticală a coșului. Probele de particule solide introduse în coșul de extracție au avut greutatea de 200 g, dimensiunile și forma acestora fiind corespunzătoare celor utilizate în extractoarele industriale.

Conținutul inițial de substanță solubilă utilă al fiecărei probe a fost determinat polarografic. Periodic, în timpul extracției, s-a determinat conținutul de substanțe solubile utile al lichidului de extracție, considerîndu-se echilibrul termodinamic atins în momentul cînd conținutul de substanțe solubile utile în lichidul de extracție rămîne constant. Determinînd apoi și concentrația substanțelor solubile utile în solid, s-a obținut o pereche de puncte de pe curba de echilibru.

Simultan cu determinarea conținutului de substanțe solubile utile din lichidul de extracție, s-a efectuat și determinarea conținutului de substanțe solubile neutile din acesta.

1.2. *Corelarea rezultatelor de echilibru*

S-a determinat experimental variația concentrației de substanță solubilă utilă din lichidul de extracție în funcție de concentrația de substanță solubilă utilă în particulele solide, pentru temperaturile de 60 și 74,5°C, rezultatele obținute fiind reprezentate grafic în figura 1.

Se constată o variație liniară a conținutului de substanță solubilă utilă în lichidul de difuziune pînă la o valoare a concentrației cuprinsă între 8 și 13,5%, în funcție de temperatura de extracție; la valori mai mari ale concentrației se observă o tendință de aplatisare a curbelor de echilibru. Tendința de aplatisare a curbelor de echilibru este în funcție de temperatura de extracție, și anume: cu cît temperatura de extracție este mai ridicată, cu atît valoarea concentrației de substanțe solubile neutile în lichidul de difuziune este mai mare.

Variația concentrației în substanțe solubile utile a lichidului de difuziune, în funcție de concentrația

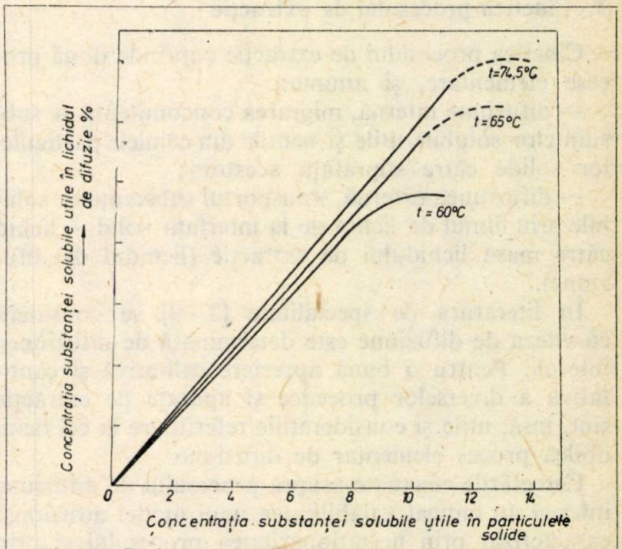


Fig. 1. Curbele de echilibru pentru substanța solubilă utilă în domeniul de temperaturi: 60—74,5°C.

în substanță solubilă utilă a particulelor solide extrase, a fost corelată pe baza unui program de calcul, sub forma unui polinom de gradul 10:

$$C = \sum_{i=1}^{10} a_i \cdot g_i \qquad (3)$$

Datorită dificultăților de utilizare a relației (3) în modelul matematic dezvoltat pentru extractorul industrial (partea a II-a), aceeași curbă de echilibru a fost reprezentată prin două relații, și anume: pentru domeniul liniar de variație a curbei de echilibru și pentru domeniul neliniar, obținîndu-se, de exemplu, pentru temperatura de 60°C, următoarele ecuații:

$$C = 1{,}08156 \cdot g, \text{ pentru } g \leqslant 9\% \qquad (4)$$

și:

$$C = 4{,}275 \cdot g^{0{,}3438} \text{ pentru } g > 9\% \qquad (5)$$

Rezultatele obținute în această lucrare sînt mai complete decît rezultatele lui Yang și Brier [2], care au obținut pentru curba de echilibru o dreaptă cu panta $m = 1$.

Din corelarea datelor experimentale asupra echilibrului solid — lichid cu datele obținute din testarea unui extractor industrial din țară, s-a constatat că domeniul de funcționare a extractorului se află în intervalul de variație liniară a concentrațiilor de echilibru.

Din acest motiv, prin prelucrarea datelor experimentale din domeniul de variație liniară a datelor de echilibru s-a determinat, pentru curbele de echilibru, următoarea expresie, în care s-a presupus și pentru dependența de temperatură o dependență liniară:

$$C = 1{,}091\ [1 + 0{,}0073\ (T - 333)] \cdot g \qquad (6)$$

în care:

C reprezintă concentrația în substanță solubilă utilă a lichidului de difuziune, %;

g — concentrația în substanță solubilă utilă a particulelor solide extrase, în echilibru cu lichidul de difuziune, de concentrație C, %.

2. Cinetica procesului de extracție

Cinetica procesului de extracție cuprinde două procese elementare, și anume:

— difuziune internă, migrarea concomitentă a substanțelor solubile utile și neutile din celulele particulelor solide către suprafața acestora;

— difuziunea externă, transportul substanțelor solubile prin filmul de lichid de la interfața solid — lichid către masa lichidului de extracție (lichidul de difuziune).

În literatura de specialitate [2—9] se consideră că viteza de difuziune este determinată de difuziunea internă. Pentru o bună apreciere calitativă și cantitativă a diverselor procedee și aparate de extracție sînt, însă, utile și considerațiile referitoare la cel de-al doilea proces elementar de difuziune.

Cercetările efectuate asupra procesului de difuziune internă au indicat valabilitatea unui model difuzional caracterizat prin nestaționaritatea procesului și prin variabilitatea parametrilor de difuziune, în forma cea mai generală, astfel:

— pentru substanța solubilă utilă:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = D_x \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 g}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} \qquad (7)$$

— pentru substanța solubilă neutilă:

$$\frac{\partial g'}{\partial \tau} = D'_x \frac{\partial^2 g'}{\partial x^2} + D'_y \frac{\partial^2 g'}{\partial y^2} + D'_z \frac{\partial^2 g'}{\partial z^2} \qquad (8)$$

Coeficienții de difuziune D și D' ai substanței solubile utile și, respectiv, ai substanței solubile neutile sînt în funcție de calitatea particulelor solide și de direcția de transfer, de temperatură și de timp.

Condițiile inițiale și la limită ale ecuațiilor (7) și (8) corespund concentrațiilor la timpul zero în interiorul fazei solide:

$$\tau = 0;\ r = r \to g = g_0(r);\ g' = g'_0(r) \qquad (9)$$

(în care r reprezintă o coordonată oarecare, normală la interfață), precum și condiției echilibrului termodinamic la interfața solid — lichid:

$$\tau = \tau;\ r = r_i \to g = \frac{C_i}{m};\ g' = \frac{C'_i}{m'} \qquad (10)$$

în care indicele i se referă la interfață.

Ecuațiile (8) și (9) descriu procedeul de difuziune internă, în ipoteza concentrației totale constante în particulele solide, precum și în ipoteza invariației dimensiunilor geometrice ale particulelor în timpul extracției.

Transportul de substanță prin filmul de lichid de la interfața solid — lichid (difuziune externă) se poate exprima [1] prin relațiile:

$$n = k_1 (C_i - C) \qquad (11)$$

$$n' = k'_1 \left(C'_i - C'\right) \qquad (12)$$

în care:

$n = -\frac{dZ}{A d\tau}$; $n' = -\frac{dN_z}{A d\tau}$ sînt fluxurile de masă ale substanței solubile utile și, respectiv, neutile;

Z, N_z — cantitățile de substanță solubilă utilă și neutilă din particulele solide;

k_1, k'_i — coeficienții parțiali de transfer de masă ai substanței solubile utile și neutile.

Determinarea valorilor fluxurilor de masă implică soluționarea ecuațiilor de bilanț de materiale:

$$n = k_1(C_i - C) = -D_r \left(\frac{\partial g}{\partial r}\right)_{r=r_i} = -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial g}{\partial \tau} \qquad (13)$$

$$n' = k'_1 (C'_1 - C') = -D'_r \left(\frac{\partial g'}{\partial r}\right)_{r=r_i} = -\frac{1}{\sigma}\frac{\partial g'}{\partial \tau} \qquad (14)$$

în care:

D_r, D'_r sînt coeficienții de difuziune ai substanței solubile utile și, respectiv, neutile în faza solidă;

$\frac{\partial g}{\partial \tau}$, $\frac{\partial g'}{\partial \tau}$ — gradienții concentrațiilor substanței solubile utile și neutile în particulele solide, pe direcțiile normale la interfață, ce se obțin prin integrarea ecuațiilor (7) și (8) cu condițiile inițiale și limită descrise de ecuațiile (9) și (10).

2.1. *Determinări experimentale*

Determinările de cinetică s-au efectuat în instalaţia experimentală descrisă anterior, urmărindu-se variaţia conţinutului de substanţă solubilă utilă şi neutilă din particulele solide şi, respectiv, din lichidul de difuziune, în funcţie de timp, la diferite temperaturi de extracţie şi la diferite frecvenţe ale mişcării particulelor solide în lichidul de difuziune.

Experienţele s-au desfăşurat în condiţii care să simuleze cît mai corect procesul extracţional industrial.

Pentru efectuarea unei determinări se introduce prima probă de particule solide, cu conţinut iniţial de substanţă solubilă utilă determinat, şi lichidul de extracţie de concentraţie, de asemenea, determinată; se porneşte dispozitivul de deplasare a coşului perforat şi se menţine un timp oarecare în mişcare, după care se stabileşte conţinutul de substanţă solubilă utilă atît în proba de particule solide, cît şi în lichidul de extracţie.

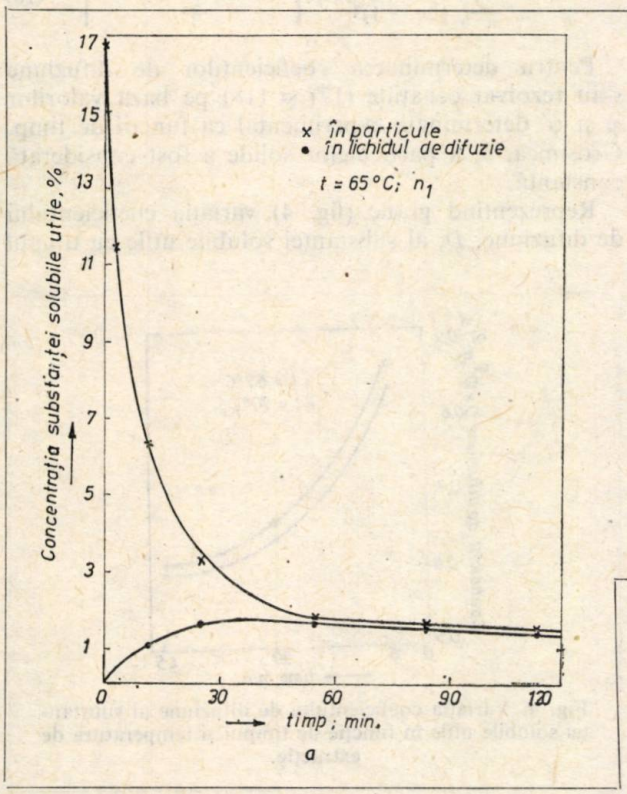
Se repetă operaţia pentru diverşi timpi de extracţie.

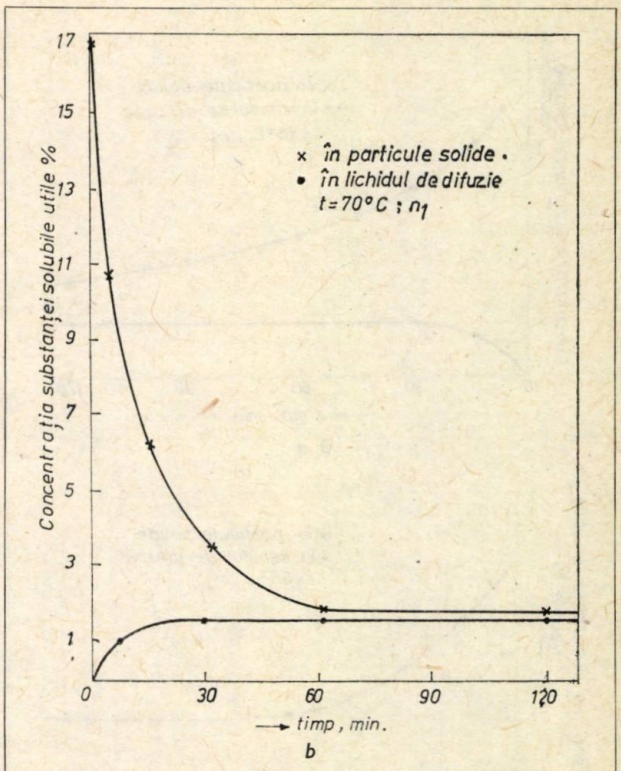
Duratele de extracţie au fost cuprinse între 5 şi 60 min.

Determinările experimentale au permis stabilirea variaţiei concentraţiei de substanţă solubilă utilă şi neutilă în lichidul de difuziune şi în particulele solide cu timpul de extracţie, pentru temperaturile de 65 şi 70°C, la două frecvenţe ale coşului perforat n_1 şi n_2.

Rezultatele experimentale obţinute sînt reprezentate grafic în figurile 2 şi 3.

Se constată că alura curbelor este corespunzătoare şi în concordanţă cu datele prezentate în literatură [2]. Din analiza comparativă a curbelor din figurile 2a—2b şi 3a—3b rezultă că procesul de difuziune a substanţelor solubile utile şi neutile din particulele solide





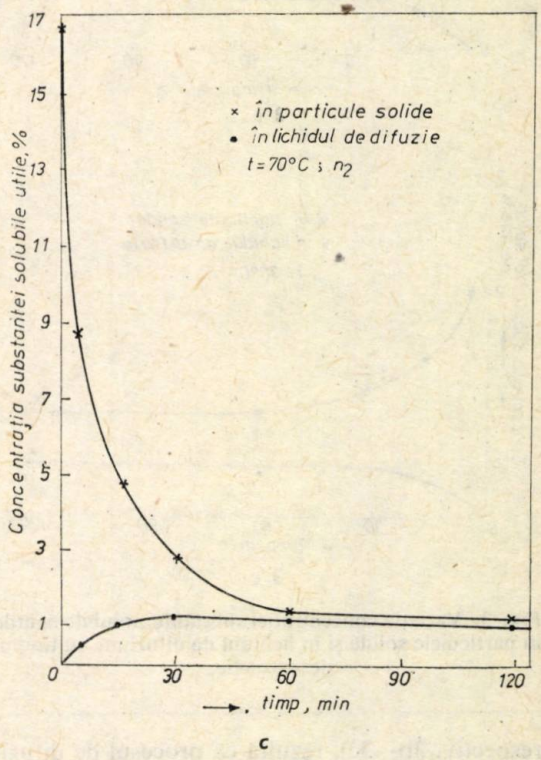
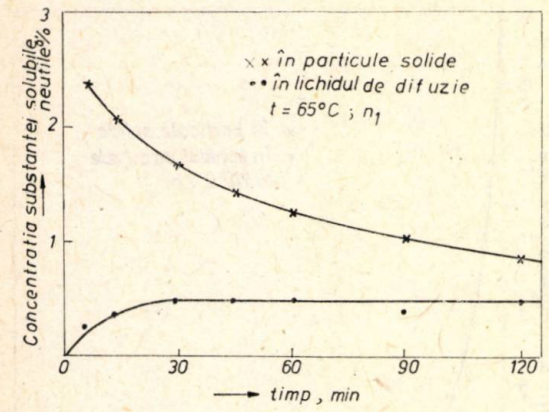


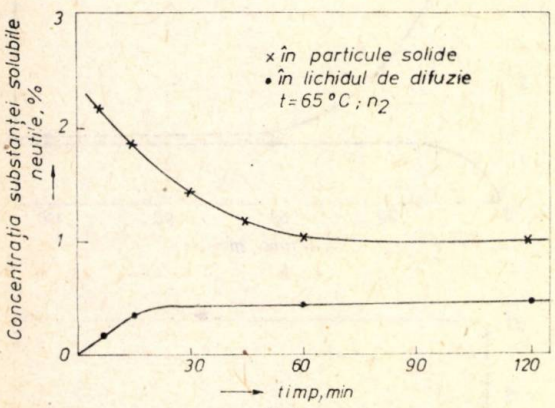
Fig. 2: Variaţia concentraţiei substanţei solubile utile în particulele solide şi în lichidul de difuziune cu timpul de extracţie.

este influenţat de temperatura de extracţie, influenţa fiind mai importantă la începutul procesului de extracţie.

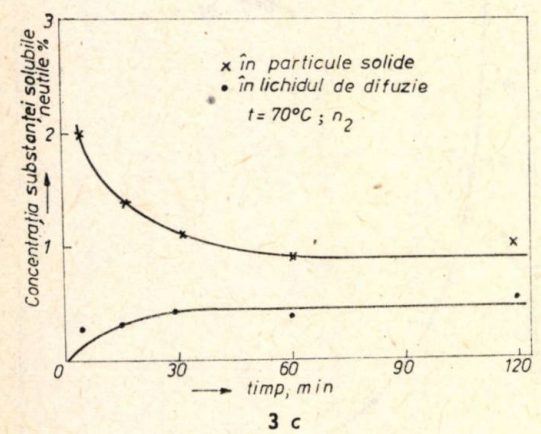
Comparînd datele cinetice obţinute la o temperatură dată pentru două valori ale turaţiei (fig. 2a—2b



3 a



3 b



3 c

Fig. 3. Variația concentrației substanței solubile neutile în particulele solide și în lichidul de difuziune cu timpul de extracție.

și, respectiv, 3b—3c), rezultă că procesul de difuziune nu este sensibil influențat de valoarea acesteia.

Procesul de difuziune nefiind sensibil influențat de intensitatea amestecării fazei lichide (determinată de turația *n*) rezultă că transferul de masă în faza lichidă nu este etapa determinantă a procesului de extracție.

În consecință, viteza procesului de extracție este determinată de difuziunea substanțelor solubile utile și neutile din interiorul particulelor solide la interfața solid — lichid, difuziune internă, rezultat ce este în concordanță cu concluziile din literatura de specialitate [2].

2.2. *Corelarea datelor de cinetică*

Rezultatele experimentale asupra cineticii procesului de extracție pot fi utilizate pentru determinarea coeficienților de difuziune internă a substanțelor solubile utile și neutile, necesari elaborării și rezolvării modelului matematic al procesului de extracție solid — lichid.

Avînd în vedere cele prezentate în capitolul 2.1. și în concordanță cu datele de literatură, se consideră că procesul de extracție poate fi descris de ecuația de difuziune în regim nestaționar, unidimensional:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \tag{15}$$

pentru substanța solubilă utilă, și:

$$\frac{\partial g'}{\partial \tau} = D' \frac{\partial^2 g'}{\partial x^2} \tag{16}$$

pentru substanța solubilă neutilă.

Integrarea ecuațiilor (15) și (16) cu condițiile-limită și inițiale adecvate conduce la următoarele soluții:

$$\varphi = \frac{g_\tau - \frac{C_\tau}{m}}{g_{\tau-\Delta\tau} - \frac{C'_\tau}{m}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{\pi^2(2n+1)^2 D \cdot \tau}{\delta^2}\right] \tag{17}$$

$$\varphi' = \frac{g'_\tau - \frac{C'_\tau}{m'}}{g'_{\tau-\Delta\tau} - \frac{C'_\tau}{m'}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{\pi^2(2n+1)^2 D' \cdot \tau}{\delta^2}\right] \tag{18}$$

Pentru determinarea coeficienților de difuziune s-au rezolvat ecuațiile (17) și (18) pe baza valorilor φ și φ' determinate experimental ca funcții de timp. Grosimea, δ, a particulelor solide a fost considerată constantă.

Reprezentînd grafic (fig. 4) variația coeficientului de difuziune, *D*, al substanței solubile utile cu timpul

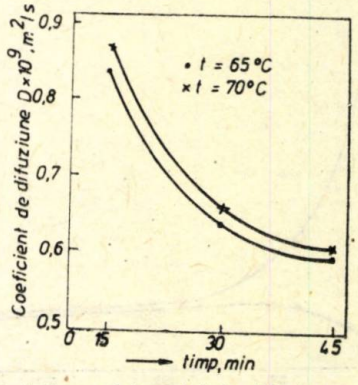


Fig. 4. Variația coeficientului de difuziune al substanței solubile utile în funcție de timpul și temperatura de extracție.

de extracție, la temperaturile de 65 și 70°C, se constată o scădere sensibilă a coeficientului de difuziune cu timpul de extracție, determinată probabil de scăderea elasticității membranei vegetale a celulelor particulelor solide.

Se consideră, totuși, că procesul global de extracție poate fi reprezentat prin intermediul unui coeficient mediu de difuziune.

În ceea ce privește influența temperaturii de extracție, rezultă că, în domeniul cercetat, variațiile sînt semnificative.

S v a c i c i și colab [3] obțin o variație asemănătoare, dar cu valori ale lui D mai mici, fapt ce se datorește, probabil, diferențelor de calitate a particulelor solide.

Prin prelucrarea datelor experimentale proprii și a celor din literatură, cu ajutorul unui program de calcul elaborat, s-a dedus următoarea relație de calcul pentru coeficientul mediu de difuziune al substanței solubile utile, de forma:

$$D = 0{,}57 \cdot 10^{-6} T/\text{exp. } 10(788/T - 2{,}6684) \qquad (19)$$

în care D este în cm²/min.

În figura 5 s-a reprezentat variația coeficientului, D', de difuziune al substanțelor solubile neutile cu timpul de extracție, la temperaturile de 65 și 70°C; se observă o alură a curbelor asemănătoare cu cele pentru substanța solubilă utilă, cu deosebire că la temperaturi mai ridicate difuziunea substanței solubile neutile este mai accentuată. Rezultă că operarea la temperaturi ridicate a extractoarelor industriale nu este indicată, întrucît creșterea difuziunii substanței solubile neutile este mai mare decît a substanței solubile utile.

Din prelucrarea datelor proprii rezultă următoarea relație pentru calculul coeficientului mediu de difuziune al substanței solubile neutile:

$$D' = 1{,}5 \cdot 10^{-7} T/\text{exp. } 10(788/T - 2{,}6684) \qquad (20)$$

în care D' este dat în cm²/min.

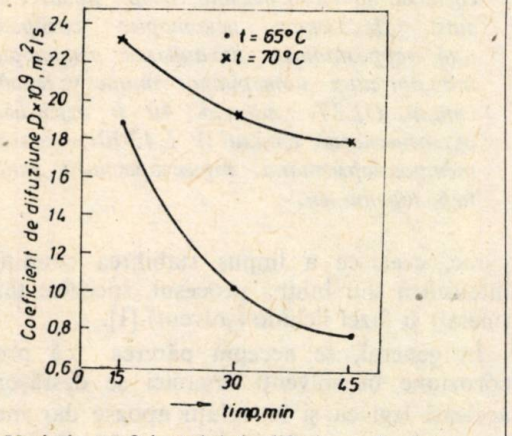


Fig. 5. Variația coeficientului de difuziune al substanței solubile neutile în funcție de timpul și temperatura de extracție.

3. Concluzii

În urma experimentărilor efectuate asupra echilibrului solid—lichid și a cineticii procesului de extracție se pot prezenta următoarele:

— determinările experimentale indică existența unei relații de echilibru unice pentru procesul de extracție solid—lichid;

— în domeniul de operare a extractoarelor industriale (concentrații pînă la 13%) echilibrul termodinamic între substanța solubilă utilă din lichidul de difuziune și cel din particulele solide poate fi descris de ecuația (6);

— procesul de extracție solid—lichid este determinat de faza de difuziune internă, condițiile hidrodinamice, care influențează doar difuziunea externă, neintervenind în procesul elementar de extracție; pe baza acestor observații se poate descrie procesul de extracție prin două ecuații de difuziune, pentru substanța solubilă utilă și, respectiv, neutilă, cu cîte un coeficient de difuziune caracteristic particulelor solide utilizate;

— pentru tipurile de particule solide studiate, coeficienții de difuziune ai substanțelor solubile utile și neutile au fost corelați în funcție de temperatura de extracție prin ecuațiile (19) și (20);

— datorită faptului că influența temperaturii de extracție este mult mai mare asupra coeficientului de difuziune al substanței solubile neutile decît al substanței solubile utile, operarea la temperaturi mai ridicate nu este indicată.

Relațiile și concluziile calitative obținute au permis elaborarea unui model matematic al procesului de extracție și realizarea unui program de calcul pentru dimensionarea extractoarelor industriale, precum și pentru modificarea condițiilor de operare a extractoarelor industriale în funcție de calitatea particulelor solide utilizate. Modelul matematic și programul de calcul vor fi prezentate în partea a II-a a acestei lucrări.

Notații

A — aria suprafeței de contact lichid—solid;
C, C' — concentrația substanței solubile utilă și, respectiv, neutilă în lichidul de difuziune;
D, D' — coeficientul de difuziune al substanței solubile utile și, respectiv, neutile;
g, g' — concentrația substanței solubile utile și, respectiv, neutile în particulele de solid;
k_1, k_1' — coeficienții parțiali de transfer de masă în faza lichidă a substanței solubile utile, și, respectiv, neutile;
m, m' — constantele de echilibru ale substanței solubile utile și, respectiv, neutile;
n, n' — fluxul de masă (de substanță) al substanței solubile utile și neutile;
r — direcția normală la interfață;
T — temperatura absolută de extracție;
x, y, z — coordonate;
δ — grosimea particulelor solide;
σ — suprafața de contact solid — lichid pe unitatea de masă de lichid;
τ — timpul de extracție.

Bibliografie

1. BRATU, EM. A. Operații și utilaje în industria chimică, 2, Ed. tehnică, București, 1970.
2. YANG, H. H., BRIER, C. Y. A.I.Ch.E.J., 4, nr. 4, 1958, p. 453.
3. SVACICI, V. V. și colab. Sah. Prom., 5, nr. 19, 1974.
4. KUROCHKINA M. I. Extraction and leaching of solid materials, Mir Publishers, 1978.
5. LISIANSKII, M. V. Pisci. Prom., 1973, p. 224.
6. HALWACHS, W. Ch. Eng. Techn., 50, nr. 10, 1978, p. 767.
7. AKSEL'RUD, G. A. Inzh. Fiz. Zh., 33, nr. 4, 1977, p. 622.
8. MOLDAVSKAYA, K. M. Tezisy Dokl-Vses. Konf. Ekstr., 2, 1977, p. 112.
9. GMEHLING, G. J., ANDERSEN, F. T. și PRASNITZ, M. J. I.E.C. Fundamentals, 17, nr. 4, 1978, p. 269.

* * *

ŞTEFAN IVĂŞCAN
VIORICA FILIP
ROMULUS-IOAN FILIP

Contribuţii la studiul comportării la coroziune în medii de solvenţi organici cloruraţi a unor materiale metalice

II. Mecanisme posibile de desfăşurare a procesului de coroziune

C.Z. 620.193

Lucrarea prezintă aspecte legate de mecanismele care pot să aibă loc în procesele de coroziune a materialelor metalice în solvenţi organici cloruraţi. Pe baza studiilor efectuate s-a constatat că în solvenţi organici cloruraţi au loc procese de coroziune cu formare de compuşi care nu aderă la suprafaţa metalului. Aceste procese se pot desfăşura după un mecanism format din următoarele faze: procese chimice de hidroliză a solvenţilor organici cloruraţi în care se consumă apa existentă în aceştia şi în urma cărora apar produse cu caracter agresiv şi procese electrochimice formate din procese anodice şi procese catodice şi care constituie procesul de coroziune propriu zis. Se fac unele consideraţii asupra mecanismelor de coroziune a unor materiale metalice de tipul oţel carbon OL 37, alamă 40 şi oţel inoxidabil austenitic W 1.4300 în solvenţii tetraclorură de carbon, tricloretilenă şi percloretilenă.

The paper deals with the aspects related to the mechanisms occurring in the corrosion processes of metal materials in chlorinated organic solvents. On the basis of the effected studies it was found that in chlorinated organic solvents corrosion processes are taking place with formation of compounds which do not adhere to the surface of the metal. These processes may occur according to a mechanism consisting of the following stages: hydrolysis chemical processes of chlorinated organic solvents where the water existing in them is consumed and consequently products with an aggressive character are formed and electrochemical processes consisting of anodic and cathodic processes which constitute the corrosion process itself. Some considerations are done on the corrosion mechanisms of some metal materials such as carbon steel OL 37, brass 40 and austenitic stainless steel W 1.4300 in carbon tetrachloride, trichloroethylene and perchloroethylene solvents.

Работа представляет аспекты связанные с механизмами которые могут иметь место в процессах коррозии металлических материалов в органических хлорурованных сольвентах. На основе осуществленных изучений констатировалось что в органических хлорурированных сольвентах имеют место процессы коррозии с образованием соединений которые не примыкают к поверхности металла. Эти процессы могут развертыватся по механизму образован из следующих стадъях: химические процессы гидролизы органических хлорированных сольвентах в которих потребляется вода существующая в них и в следствие которих возникают изделия с агрессивным характером и электрохимические процессы образованные из анодных и катодных процессов и которие составляют собственно говоря процесс коррозии. Делаются некоторые соображения над коррозиинных механизмов некоторих металлических материалов типа углеродистой стали OL37, латунь 40 и нержавеющей аустенитовой стали W I.4300 в сольвентах тетрахлорметана, трихлористый этилен и перолорэтилен.

Datele existente în literatura de specialitate privind coroziunea în solvenţi organici sînt, în general, insuficiente datorită multitudinii de factori care influenţează aceste procese. Caracteristica principală a coroziunii în solvenţi organici cloruraţi constă în diversitatea combinaţiilor posibile metal-mediu organic, ceea ce a impus stabilirea condiţiilor care intensifică sau inhibă procesul, specifice fazei solide (metal) şi fazei lichide (solvent) [1].

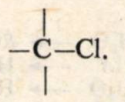
În general, se acceptă părerea că procesul de coroziune în solvenţi organici se desfăşoară după aceleaşi legi ca şi în soluţii apoase dar mecanismul interacţiunii se stabileşte în special în funcţie de tipul şi structura solventului organic, precum şi de caracteristicile impurităţilor conţinute de acesta (apă, acizi

Ing. ŞTEFAN IVĂŞCAN, Institutul politehnic — Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. VIORICA FILIP şi ing. ROMULUS IOAN FILIP. Centrul de cercetări — Rîmnicu-Vîlcea.

etc.) [2]. Solventul organic este un purtător al reactanților agresivi și al produselor de reacție, existînd posibilitatea formării unor produse solide de coroziune sub formă de pelicule protectoare sau neprotectoare, precum și a unor produse care sînt înconjurate de molecule de solvent, realizîndu-se un transport al acestor complecși de la interfața metal/solvent în masa solventului. Aceste acțiuni depind de tipul, compoziția și grupele active ale solventului organic.

Într-o lucrare anterioară [3] a fost studiată comportarea la coroziune în medii de solvenți organici clorurați a unor materiale metalice. Solvenții testați au fost: tetraclorura de carbon, tricloretilena și percloretilena, iar materialele metalice, oțelul carbon OL 37, alama 40 și oțelul inoxidabil austenitic W 1.4300. În această lucrare sînt prezentate unele aspecte legate de mecanismele posibil a avea loc în cazul dizolvării materialelor metalice în medii de solvenți organici clorurați.

Solvenții testați fac parte din grupa solvenților aprotici nepolari, avînd grupa agresivă de forma:



Ca urmare a prezenței umidității, faza apoasă este de forma [H_2O + HCl], sistemul total inițial fiind de forma [solvent organic clorurat + H_2O + + HCl] [1].

Un rol deosebit de important în procesul de coroziune în sistemele de solvenți organici multicomponenți îl joacă conținutul de apă, care influențează atît caracteristicile chimice ale solventului, cît și stabilitatea stratului de protecție format pe suprafața materialului [4, 5]. Apa existentă în solvent poate determina hidroliza acestuia cu formare de produse lichide cu caracter agresiv, hidroliză care poate fi accentuată de caracterul produsului de coroziune format și de condițiile sistemului. Acest comportament al apei din solvenții organici clorurați în procesul de coroziune a permis introducerea noțiunii de „valoare critică a conținutului de apă" analoagă cu noțiunea de „umiditate relativă critică", introdusă în cazul coroziunii atmosferice [6], valoare care depinde de caracteristicile solvenților organici și care determină comportarea diferită a solvenților organici clorurați în procesul de coroziune.

Procesul global de coroziune în solvenți organici clorurați se bazează pe posibilitatea desfășurării următoarelor procese parțiale [2, 7]:

a) procese de formare în masa solvenților a produselor agresive în urma unor reacții de hidroliză, oxidare și recombinare de produse, determinate de prezența apei în solvenți organici clorurați;

b) transportul prin difuziune al produselor agresive din volumul solventului la interfața metal/solvent organic clorurat;

c) reacția de coroziune la interfață;

d) transportul produselor de coroziune prin difuziune de la interfață în masa solventului organic clorurat.

În privința influenței naturii metalului asupra procesului de coroziune, literatura de specialitate precizează că anumite metale pot juca rol de catalizator asupra hidrolizei solvenților organici clorurați. Un rol important îl are, de asemenea, starea suprafeței metalului [1, 2, 8]. Solvenții aprotici purificați pot să reacționeze numai cu metalele electronegative (Al, Mg) printr-un mecanism prin radicali metal-compus organic. Cu metalele feroase și în prezența apei, are loc în prima fază hidroliza solventului aprotic, cu formare de compuși de tipul hidrohalogenurilor, după care se desfășoară reacția de coroziune de natură electrochimică.

Așa cum s-a arătat într-o altă lucrare [3], la solvenții organici clorurați studiați s-a observat, după circa 48 de ore de la începutul testării, apariția unor produse de hidroliză a solvenților paralel cu scăderea concentrației solventului și a conținutului în apă. Variațiile indicelui gravimetric de coroziune în condițiile modificării compoziției solventului, ca urmare a prezenței apei, indică desfășurarea procesului de coroziune în funcție de condițiile experimentale și de tipul solventului utilizat, fără a se cunoaște exact în ce măsură influențează conținutul de apă. Pentru a clarifica aceste aspecte au fost efectuate probe în condiții specifice, și anume:

— prezența permanentă a apei în solvent prin adăugarea unui exces de apă față de limita de solubilitate a apei în solvent la $t = 25°C$ (0,013 g apă/100 g tetraclorură de carbon [7]), cînd procesul de coroziune s-a desfășurat continuu și cu viteze mari, conform figurii 1;

— realizarea conținutului de apă corespunde limitei de solubilitate a apei în solvenți organici clorurați, cînd procesul de coroziune se desfășoară cu viteze din ce în ce mai mici, determinate de consumarea apei (fig. 2);

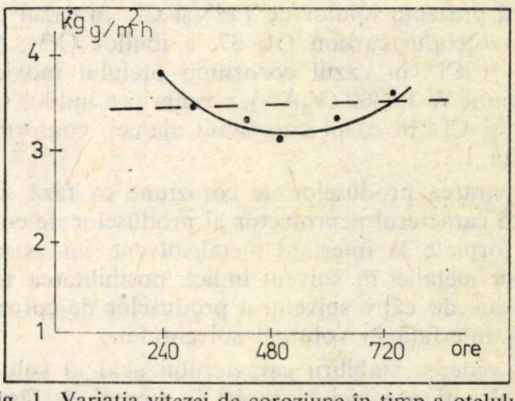


Fig. 1. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon OL 37 în tetraclorură de carbon cu conținut de apă în exces, la 25°C și regim staționar.

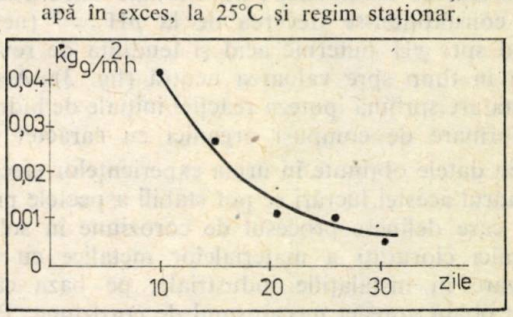


Fig. 2. Variația vitezei de coroziune în timp a oțelului carbon OL 37 în tetraclorură de carbon cu conținut de apă la limita de solubilitate, la 25°C și regim staționar.

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE IONI ÎN FAZA LICHIDĂ

Natura solventului	Metalul imersat	Timp de imersie, h	Conținutul de ioni, mg/l				
			Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Tetraclorură de carbon	OL 37	144	0,062	—	—	—	—
	W 1.4300	144	0,0157	0,022	0,010	—	—
	Alamă 40	144	—	—	—	0,0027	0,0861

— micșorarea conținutului de apă sub valoarea corespunzătoare limitei de solubilitate prin efectuarea de teste de coroziune pe probe de solvent, din care prin metode specifice a fost îndepărtată apa pînă la limite sub 10 p.p.m. H_2O, cînd procesul de coroziune nu mai are practic loc, epruvetele metalice neprezentînd urme de corodare.

Analiza soluțiilor de solvenți organici clorurați în timpul desfășurării proceselor de coroziune a permis stabilirea naturii produselor agresive formate, prezența în solvenții organici clorurați a produselor de hidroliză cu caracter acid fiind detectată atît prin analiză cromatografică, cît și prin măsurători de *p*H [3].

În cadrul lucrărilor de cercetare s-a urmărit și posibilitatea identificării structurii produselor de coroziune formate. Analizele efectuate în timpul desfășurării procesului de coroziune prin diferite metode, în special spectroscopia de absorbție atomică, precum și observațiile vizuale au dus la concluzia existenței produselor de coroziune în masa de solvent, atît sub formă de fază solidă separată, cît și sub formă de ioni.

Analiza fazei lichide la sfîrșitul experimentărilor indică prezența ionilor de Fe^{3+} și Cl^- în cazul coroziunii oțelului carbon OL 37, a ionilor Cr^{3+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} și Cl^- în cazul coroziunii oțelului inoxidabil austenitic W 1.4300 (V_2AN), precum și a ionilor Cu^{2+}, Zn^{2+} și Cl^- în cazul coroziunii alamei, conform tabelului 1.

Separarea produselor de coroziune ca fază solidă indică caracterul neprotector al produselor de coroziune formate la interfața metal/solvent, iar existența ionilor metalici în solvent indică posibilitatea transportului de către solvenți a produselor de coroziune de la interfață în volumul solventului.

În vederea stabilirii caracterului acid al soluțiilor de solvenți organici clorurați în timpul desfășurării procesului de coroziune, s-au efectuat măsurători de *p*H, constatîndu-se trecerea de la *p*H = 7 (neutru) inițial spre *p*H puternic acid și tendința de revenire lentă în timp spre valoarea neutră (fig. 3). Această constatare sprijină ipoteza reacției inițiale de hidroliză cu formare de compuși organici cu caracter acid.

Din datele obținute în urma experiențelor efectuate în cadrul acestei lucrări se pot stabili aspectele principale care definesc procesul de coroziune în solvenți organici clorurați a materialelor metalice cu largă utilizare în instalațiile industriale, pe baza cărora să se poată aprecia mecanismul de coroziune. Priviți din acest punct de vedere, solvenții organici clorurați sînt solvenți aprotici multicomponenți cu conținut de apă la limita de solubilitate, care pot hidroliza cu apa formînd produse cu caracter agresiv. Reacția de hidroliză este influențată de produsele de coroziune, mărind viteza acesteia și diminuînd conținutul în apă al solventului sub limitele conținutului critic, cînd reacția de hidroliză încetează. În aceste condiții, reacția de coroziune se presupune că se desfășoară după un mecanism electrochimic precedat de reacția de hidroliză. Treptele care formează procesul global de coroziune pot fi redate astfel:

a) reacția de hidroliză a solventului organic:

$$1)\ RX + H_2O \longrightarrow ROH + HX;$$
$$2)\ HX \longrightarrow H^+ + X^-;$$
$$3)\ H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-;$$
$$4)\ ROH + ROH \longrightarrow ROR + H_2O;$$
$$5)\ ROH + RX \longrightarrow ROR + HX$$

în care:

RX reprezintă tetraclorură de carbon, percloretilenă, tricloretilenă;

HX — acizi (clorhidric, cloracetic);

b) procesul anodic:

$$Fe + 3Cl^- \longrightarrow FeCl_3 + 3\ e^-$$
$$Fe + OH^- \rightleftharpoons FeOH^-_{ads.}$$
$$FeOH^-_{ads.} + Fe \rightleftharpoons FeOH^-_{ads.}\ Fe$$
$$FeOH^-_{ads.}\ Fe + OH^- \rightleftharpoons FeOH^-_{ads.}\ FeOH^-_{ads.}$$
$$FeOH^-_{ads.} \cdot FeOH^-_{ads} \rightleftharpoons FeOH \cdot FeOH^-_{ads} + e^-$$
$$FeOH \cdot FeOH^-_{ads.} \rightleftharpoons FeOFe \cdot H_2O + e^-$$
$$FeOFe \cdot H_2O \longrightarrow FeOH^+ + FeOH^-_{ads}$$
$$FeOH^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^-$$

c) procesul catodic:

$$H^+ + e^- \longrightarrow 1/2\ H_2$$

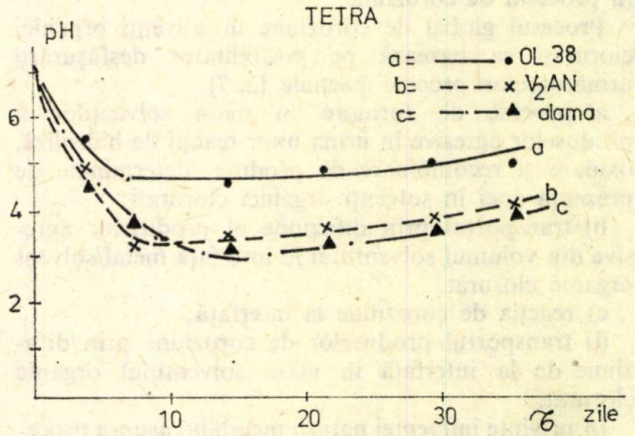


Fig. 3. Variația *p*H-ului solventului în timpul desfășurării probelor de coroziune.

în prezența oxigenului

$$1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \longrightarrow H_2O$$

Mecanismul propus este o combinație între mecanismul electrochimic descris de H e i t z [6] și mecanismul stabilit de către Oftedal pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții de acid clorhidric pentru $pH > 1,5$ [9].

După cum se observă, prima etapă în desfășurarea procesului de coroziune o constituie reacția de hidroliză a solvenților organici care consumă apa, diminuînd conținutul acesteia în solvent și în urma căreia se obțin produse agresive.

Procesul electrochimic redat prin procesul anodic și procesul catodic cuprinde consumarea produselor agresive rezultate în reacția de hidroliză. Prin aceasta, precum și prin obținerea de produse de coroziune cu caracter catalizant se influențează desfășurarea reacției de hidroliză, în sensul consumării continue a apei. În aceste condiții se realizează micșorarea conținutului de apă în solvent și consumarea agenților agresivi în procesul de coroziune, cu tendință de reducere a vitezei procesului global de coroziune.

Concluzii

1. Pe baza studiilor efectuate se constată că procesele de coroziune în solvenții organici clorurați testați se desfășoară în condiții de pH acid și a existenței apei pînă la limita de solubilitate, în solvent, cu formarea unor compuși de coroziune care nu aderă la suprafața metalului.

2. Pe baza datelor din literatură și a rezultatelor experimentale se propune un mecanism de coroziune care constituie o combinație între mecanismul electrochimic propus de Heitz pentru solvenții organici și mecanismul stabilit de Oftedal pentru dizolvarea anodică a fierului în soluții de acid clorhidric pentru $pH > 1,5$.

3. Mecanismul de coroziune propus cuprinde următoarele procese:

— procesul de hidroliză a solvenților organici clorurați;

— procesul anodic;

— procesul catodic.

4. Pe baza mecanismului propus, procesul de coroziune se desfășoară după două componente principale, și anume:

— procesul chimic de hidroliză a solvenților organici clorurați care consumă apa existentă în solvent, diminuînd conținutul acesteia și în urma căreia apar produse agresive;

— procesul electrochimic, care se compune din procesul anodic și procesul catodic și care constituie procesul de coroziune propriu-zis.

Bibliografie

1. HEITZ, E. Advances in Corrosion Science and Technology Edited by M. G. Fontana and R. W. Staehle **4**, 1974, p. 150.
2. HEITZ, E., HUKOVIČ, M. și MAIER, K. H., Werkstoffe und Korrosion, **16**, 1965, p. 178.
3. IVĂȘCAN, ȘT., FILIP, V. și FILIP R. I., Rev. Chim. **32**, nr. 1, 1981, p. 48.
4. BUKOWIECKI, A., Metall, **13**, nr. 6, 1959, p. 436.
5. HEITZ, E., Werkstoffe und Korrosion **21**, 1970, p. 360.
6. HEITZ, E. și KYRYAZIS C., Ind. Eng. Chem. Prod. Rev. Dev. **17**, nr. 1, 1978, p. 37.
7. KIRK OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology. Secound edition. New-York **11**, 1967, p. 307.
8. DEMŐ, J., Corrosion **24**, nr. 5, 1968, p. 139.
9. VASILESCU, E. și IOACHIMESCU, O., Rev. chim. **26**, nr. 12, 1975. p. 1034.

* * *

recenzie

* * *

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Oxygen. Water Desalting. Supplement Volume 1. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Oxigen. Desalinarea apei. Volumul suplimentar** 1. Springer Verlag, Berlin, 1979.

Primul volum despre desalinarea apei, din tratatul Gmelin, a apărut în anul 1974. Utilizarea apei de mare și a altor surse de apă sărată pentru producerea apei potabile și industriale, în special în regiunile aride ale globului, devine din ce în ce mai importantă. Desalinarea apei servește nu numai ca sursă de apă proaspătă, ci este deseori și o componentă a proceselor de depoluare și de recirculare a apelor uzate în diferite industrii, în special în industria chimică. Procesele tradiționale de desalinare sînt mari consumatoare de energie. Criza combustibililor fosili lichizi a mărit considerabil costul energiei și al materialelor plastice utilizate la confecționarea membranelor pentru procesele de desalinare. Astfel, aspectele economice au devenit și mai critice în evaluarea aplicabilității proceselor de desalinare ca sursă de apă potabilă și industrială. Este deci explicabil că într-un interval de timp scurt după apariția volumului de bază, în 1974, desalinarea apei devine din nou subiectul unui volum al tratatului Gmelin, care sintetizează datele cuprinse în circa 4 000 de publicații, apărute pînă la finele anului 1977.

Volumul recenzat, ai cărui autori sînt A. A. Delyanis și E. A. Delyanis (Atena, Grecia), este alcătuit pe o structură similară cu aceea a volumului de bază apărut în 1974, adăugîndu-se unele capitole noi, despre osmoza inversă, electrodializă, icebergurile polare ca sursă de apă; un loc important îl ocupă desalinarea solară, care poate deveni în viitor o cale economică de producere a apei, probabil cea mai preferată.

Volumul recenzat, scris integral în limba engleză, începe prezentînd problema mondială a apei (standarde de calitate, economia apei, reciclare), istoricul desalinării, activitatea internațională în acest domeniu (cu exemple concrete de preocupări și realizări din țări diferite), chimia analitică a apei de mare. Capitolele următoare prezintă procesele de desalinare bazate pe distilare, procese ionice (schimb ionic, electrodializă, osmoză inversă, procese bazate pe înghețare și hidratare, extracție lichid-lichid). Sînt prezentate diferite tehnologii și materiale utilizate, folosirea energiei solare ca sursă de căldură, evaluarea diferitelor procese. Nici tratarea problemei rinichiului artificial nu este omisă, deși legătura cu subiectul volumului este aparent doar tangențială. Un capitol final discută aspectele economice, în special costul energiei și efectul acestuia asupra economicității procesului. Volumul este deosebit de interesant ca sursă de documentare asupra realizărilor și preocupărilor celor mai recente într-un domeniu atît de important pentru prezentul și viitorul omenirii. Este neîndoielnic că lucrarea va trezi interesul unui cerc larg de specialiști, care într-un mod sau altul au de rezolvat probleme legate de desalinarea apei, nu numai pentru utilizarea apei de mare ca sursă de apă proaspătă, ci și în recircularea apelor uzate industriale și menajere. Problema apei este de importanță vitală atît în țările dezvoltate, cît și în cele aflate în curs de dezvoltare. Sinteza literaturii recente într-un volum pune la dispoziția celor interesați o deosebit de utilă lucrare de referință, care va fi primită, fără îndoială, cu multă receptivitate.

I. HAIDUC

CECILIA CONSTANTINESCU
CEZARINA CARANFIL

Dozarea spectrofotometrică a reniului cu Astraphloxine G

C.Z. 543.41:546.719

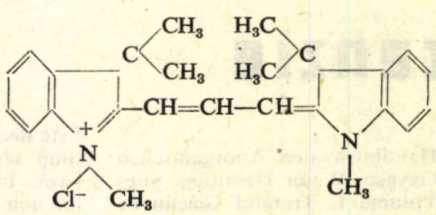
Reacţia color bazic Astraphloxine G cu anionul ReO_4^- este foarte sensibilă şi reproductibilă. Combinaţia formată se extrage bine în benzen (extractibilitate 92%). Extractele benzenice au bune proprietăţi spectrofotometrice, respectă legea Lambert-Beer între 0,18—1,1 μgRe/10 cm³ şi sînt stabile peste 48 ore. Sensibilitatea este foarte bună, $\varepsilon = 11{,}1 \cdot 10^4$
Reacţia poate fi folosită la determinarea spectrofotometrică a Re (VII).

The reaction of the basic dyestuff Astraphloxine G with the complex anion ReO_4^- is very sensitive and reproducible. The obtained combination was extracted in benzene (extractibility 92%). The benzenic extracts have good spectrophotometric properties, they observe the Lambert—Beer law between 0.18—1.1 μg Re/10cc and they are stable more than 48 hours. The sensitivity of the reaction is good, $\varepsilon = 11{,}1 \cdot 10^4$. This reagent may be used for the spectrophotometric determination of Re(VII).

Реакция цветной щелочныи Астрофоксин Г с аннионой PeO_4^- является очень чувствительной и воспроизводимой. Образованное соединение извлекается хорошо в бензоле (извлечение 92%). Бензоловые извлечения имеют хорошие спектрофотометрические свойства, соблюдают закон Ламберт-Беер между 0,18—1,1 μг Re/10 см³ и стабильные более 48 час. Чувствительность очень хорошая, $\varepsilon = 11{,}1 \cdot 10^4$ Реакция может быть использована при спектрофотометрическом определении Re (VII).

Chimia analitică a reniului constituie o preocupare din ce în ce mai intensă a cercetătorilor, urmărindu-se mai ales reacţiile diverşilor compuşi organici cu reniu. Coloranţii bazici s-au dovedit deosebit de sensibili pentru determinarea spectrofotometrică a reniului, iar cercetările efectuate de autori au scos în evidenţă influenţa pe care o are structura colorantului şi poziţia grupărilor auxocrome asupra sensibilităţii reacţiei şi a stabilităţii asociaţiilor ionice formate [1—5].

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute prin studierea condiţiilor de reacţie şi a proprietăţilor substanţelor obţinute între cationul colorantului bazic Astraphloxine G şi anionul ReO_4. Au fost întreprinse, de asemenea, studii cu privire la structura combinaţiilor obţinute şi studii asupra proprietăţilor spectrofotometrice ale soluţiilor organice. Colorantul bazic folosit face parte din clasa indolului cu denumirea comercială Astraphloxine G — produs de firma Bayer C. I. 48070 cu următoarea structură:



Dr. CECILIA CONSTANTINESCU şi studenta CEZARINA CARANFIL, Institutul politehnic—Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

În urma efectuării de măsurători cantitative asupra absorbţiei extractelor benzenice colorate rezultate din reacţia dintre ReO_4^- şi reactivul Astraphloxine G, s-a impus prepararea unor probe plecîndu-se de la următoarele soluţii:

— Soluţie apoasă de ReO_4^- obţinută prin dizolvarea metalului extra pur în HNO_3. S-au preparat soluţiile de concentraţii 10^{-3} M, 10^{-4} M şi 10^{-5} M.
— Soluţie apoasă de astraphloxine G de concentraţie 10^{-3} M.
— Soluţii de HCl, HBr şi H_2SO_4 0,01 N.
— Benzen.
— Soluţii ale diferiţilor cationi necesare interferenţei lor asupra reniului.

Soluţiile de Re(VII) de concentraţie 1.10^{-4}M în volume de 0,1—5 cm³ se trec în pîlnii de separare împreună cu HCl sau HBr respectiv cu H_2SO_4 0,01 N şi soluţia de Astraphloxine G 10^{-3} M, astfel încît

volumul total apos să fie de 10 cm³. Probele s-au agitat 2 min cu 10 cm³ benzen.

În mod analog s-au efectuat și probe-martor a căror absorbanță este nulă. Absorbanțele extractelor benzenice ale complecșilor au fost măsurate la $\lambda = 560$ nm. Se adaugă soluțiile în ordinea:

metal — apă — acid — colorant — benzen

Spectrele electronice de absorbție

Spectrul de absorbție a soluțiilor apoase de reactiv (curba C_1) prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 560$ nm, iar spectrul extractului benzenic al compusului Re(VII)-Astraphloxine G, la 565 nm (curba C_2).

Alegerea solventului

În vederea obținerii unor extractibilități maxime s-au încercat solvenții: benzen, cloroform, ciclohexan, eter și amestecuri de benzen cu cetone.

În cercetările efectuate s-a folosit benzenul pur, solventul care dă cele mai bune rezultate.

Amestecul de benzen—cetone dă rezultate bune, dar extrage și colorantul în proba-martor (tabelul 1).

Tabelul 1

DEPENDENȚA EXTINCȚIEI DE SOLVENTUL UTILIZAT

Solvent	Extincție	Solvent	Extincție
Benzen	0,65	Benzen + ciclohexanol 2:1	0,23
Benzen + eter 2:1	0,22	Benzen + metiletilcetona 2:1	0,61
Benzen + acetonă 2:1	0,44		

Influența acidității

Combinațiile rezultate din reacția anionului perrenic și reactiv s-au obținut în mediu de HCl, HBr și H_2SO_4 soluții 0,01 N. Din figura 2 rezultă că indiferent de acidul folosit, extractibilitatea este maximă pentru concentrația de 0,005 N a fazei apoase.

C_1 = Re — col — H_2SO_4
C_2 = Re — col — HBr
C_3 = Re — col — HCl

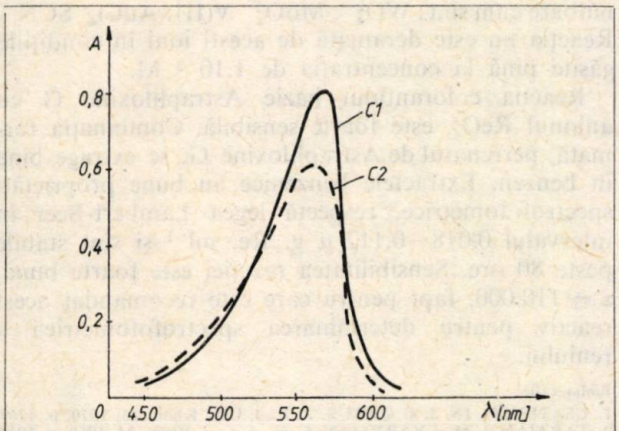


Fig. 1. Spectrele electronice de absorbție:
C_1 — reactiv Astraphloxine G; C_2 — complex ReO_4^--Astraphloxine G.

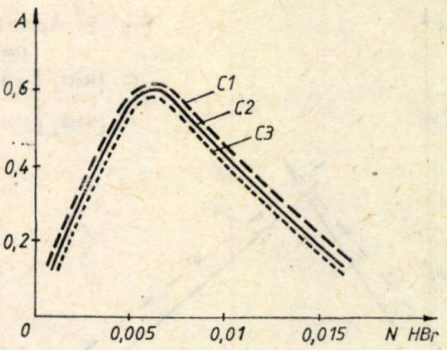


Fig. 2. Influența acidității:
C_1 — H_2SO_4; C_2 — HBr; C_3 — HCl.

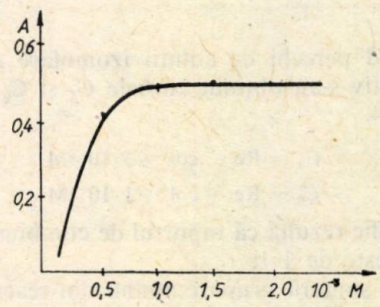


Fig. 3. Influența reactivului Astraphloxine G.

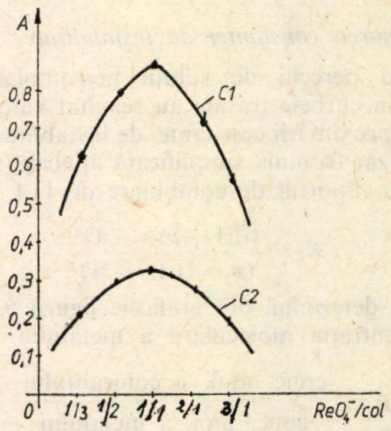


Fig. 4. Determinarea raportului de combinare:
$C_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ M; $C_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ M

Influența concentrației reactivului Astraphloxine G

Concentrația minimă de reactiv pentru care extractibilitatea este maximă, a fost urmărită în reacția Re(VII) stabilindu-se excesul de reactiv pentru care este deplasată spre dreapta reacția de echilibru dintre anionul perrenic și reactant:

$$Astr.^+Cl^- + H^+ReO_4^- \rightleftharpoons Astr.^+ReO_4^- + HCl$$

(în care $Astr.^+$ este cationul colorantului Astraphloxine G).

Variindu-se cantitatea de reactant în vederea obținerii unei absorbanțe maxime s-au găsit rezultate bune pentru concentrația soluției de 1.10^{-3} M.

Compoziția combinației complexe

Pentru a stabili raportul de combinare metal — reactiv format în soluție s-a folosit metoda variațiilor continue — Job [6].

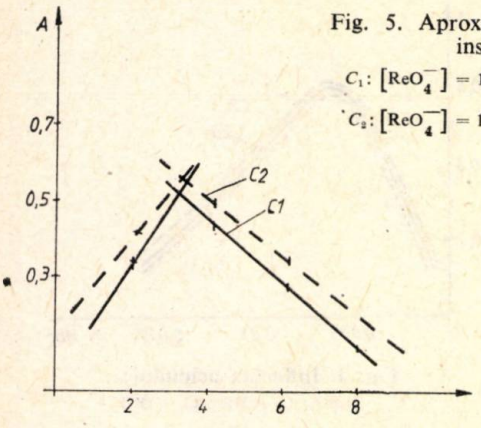


Fig. 5. Aproximarea constantei de instabilitate:
C_1: $[ReO_4^-]$ = 10^{-5} M; [col.] = $5 \cdot 10^{-5}$ M;
C_2: $[ReO_4^-]$ = 10^{-5} M; [col.] = $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M.

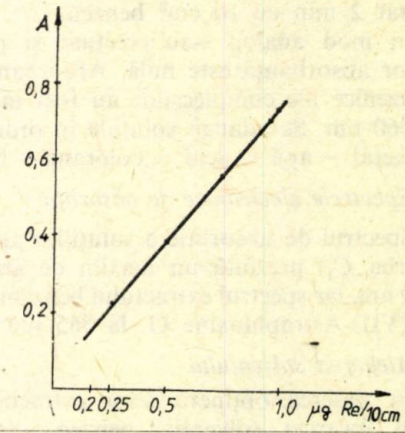


Fig. 6. Curba de etalonare.

Utilizînd perechi de soluţii izomolare de Re(VII) şi de reactiv s-au obţinut curbele C_1 şi C_2 prezentate în figura 4.

$$C_1 = Re - col - 5 \cdot 10^{-5}M$$
$$C_2 = Re - col - 1 \cdot 10^{-5}M$$

Din grafic rezultă că raportul de combinare Re(VII) colorant este de 1:1.

Deci, o singură grupare amino din reactiv funcţionează cationic, iar structura compusului este de tipul asocierilor ionice.

Aproximarea constantei de instabilitate

Folosind perechi de soluţii neizomolare-metoda Job [6], din curbele trasate au rezultat valorile lui x necesare aproximării constantei de instabilitate (fig. 5).

S-a utilizat formula simplificată aplicată sistemelor bifazice cu raportul de combinare de 1: 1.

$$K_i = \frac{G[(1+p)\,x - 1]^2}{(p-1)\,(1-2x)}$$

unde x se determină din graficele figurii 5, iar G — este concentraţia moleculară a metalului.

$$p = \frac{\text{conc. mol. a colorantului}}{\text{conc. mol. a metalului}}$$

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2 din care se constată că rezultă o bună stabilitate a compusului ReO_4^- cu Astraphloxine G.

Tabelul 2

APROXIMAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE

	Soluţii	$p = \frac{G}{G'}$	x	K_i
C_1	10^{-5} m Re — $5 \cdot 10^{-5}$ m col	5	0,33	$3{,}50 \cdot 10^{-5}$
C_2	10^{-5} m Re — $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ m col	2,5	0,34	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$

$K_M = 2{,}63 \cdot 10^{-5}$

Stabilitatea extractelor benzenice

După agitarea celor două faze timp de 2 min, extractele organice expuse la lumină şi în contact cu aerul prezintă aceeaşi absorbanţă după două săptămîni, respectiv, o bună stabilitate.

Curba de etalonare

Studiind variaţia absorbanţei în funcţie de concentraţia soluţiei de Re(VII) s-a stabilit că legea Lambert-Beer se verifică între 0,018—0,112 μg Re ml^{-1}.

Coeficientul molar de absorbţie este $\varepsilon = 11{,}1 \cdot 10^4$. El arată că reacţia are o foarte mare sensibilitate.

Coeficientul de distribuţie

Pentru determinarea coeficientului de distribuţie s-au dezagregat faza apoasă şi respectiv cea organică cu H_2SO_4 concentrat şi H_2O_2 30%. În continuare probele au fost tratate cu acid şi reactiv în cantităţile amintite. S-a constatat că în faza apoasă extincţia este sub limita de sensibilitate. Cu relaţiile următoare s-a calculat raportul de distribuţie.

Introduse în relaţiile respective s-a găsit o extractibilitate de 92%.

$$q = \frac{\mu g\ Re/cm^3 \text{ fază org.}}{\mu g\ Re/cm^3 \text{ fază apoasă}}$$

$$q = \frac{3{,}6}{0{,}3} = 12$$

$$\%E = \frac{q \cdot 100}{q + \frac{V_{org.}}{V_{apa}}} = \frac{1200}{12+1}$$

$$E = 92\%.$$

Interferenţe

Au fost cercetaţi acei ioni care au structură asemănătoare cum sînt: WO_4^{2-}; MoO_4^{2-} V(II); $AuCl_4^-$ SCN^-. Reacţia nu este deranjată de aceşti ioni în condiţiile găsite pînă la concentraţia de 1.10^{-3} M.

Reacţia colorantului bazic Astraphloxine G cu anionul ReO_4^- este foarte sensibilă. Combinaţia formată, perrenatul de Astraphloxine G, se extrage bine în benzen. Extractele benzenice au bune proprietăţi spectrofotometrice, respectă legea Lambert-Beer în intervalul 0,018—0,112 μ g. Re. ml^{-1} şi sînt stabile peste 80 ore. Sensibilitatea reacţiei este foarte bună, $\varepsilon = 110.000$, fapt pentru care este recomandat acest reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a reniului.

Bibliografie

1. USATENCO, IN. I. şi GARUS, Z. F., J. Ukr. Khim, **26**, 1970, p. 1269.
2. TARAIAN B. M. şi VARTAIAN, C. V., J. anal. Khim, **24**, 1969, p. 1040.
3. RADUSEV, A. V. şi AKKERMAN, G., Zavodschaia Laboratoria, **12**, 1978. p. 1431.
4. CONSTANTINESCU, C., Rev. Roumaine Chim., 9—10, 1980, p. 1421.
5. CONSTANTINESCU, C., Rev. Chim., **23**, 1972, p. 495.
6. JOB, P., Ann. Chim. Franţa, **9**, 1928, p. 113.

ION MUNTEAN
RADU POPESCU

Determinarea conținutului de grupe metilen din uleiurile minerale prin spectroscopia în IR

C. Z. 543.422.4:547.21

În această lucrare se prezintă încercările făcute de autori pentru stabilirea unei metode de determinare a metilenului parafinic atît în uleiurile lipsite de hidrocarburi aromatice, cît și în uleiurile totale și, în unele cazuri, chiar în fracțiunile aromatice ale acestora. În acest scop s-a utilizat banda de vibrație « rocking» de la 720 cm^{-1} și s-a luat în considerare ipoteza că valorile I_0 și I ale transmitanței pentru această bandă, suferă deplasări egale în prezența hidrocarburilor aromatice.

The investigations carried out by the authors to establish a method for the determination of paraffinic methylene both in oils free of aromatic hydrocarbons and in total oils, and in certain cases, even in their aromatic fractions, are presented. For this purpose, it was used the "rocking" vibration band at 720 cm^{-1} and it was taken into consideration the hypothesis that I_0 and I values of the transmittance for this band undergo equal displacements in the presence of aromatic hydrocarbons.

В этой работе представляются проделанные испытания авторами для установления одного метода определения парафинический-метилен как в минеральных маслах где отсутствуют ароматы так и в целых масах и, в одних случаях, даже в ароматных фракциях. Для этой цели была использована вибрационная лента « Рокинг » от 720 $см^{-1}$ и принята во внимание допущение что значения I_0 и I передачи для этой ленты терпят равные перемещения в присуствии ароматических углеводородов.

Banda vibrației de deformare „rocking" a grupei CH_2 din parafine și din catenele parafinice ale naftenelor a fost utilizată de mulți cercetători pentru determinarea cantitativă a acestei grupe din uleiurile minerale albe (lipsite de aromatice). Cercetări de bază în acest domeniu au fost efectuate de Hastings și colaboratorii [1], Francis [2], Hughes și Martin [3], Luther și Oelert [4]. Comun pentru toate aceste cercetări este faptul că determinarea metilenului se face numai pentru amestecuri de hidrocarburi saturate, prin măsurarea absorbanței integrate (în domeniul 700—800 cm^{-1}), pentru stabilirea absorbtivității utilizîndu-se hidrocarburi saturate relativ ușoare.

Datele din literatura de specialitate, precum și cercetările proprii au pus în evidență o serie de dificultăți, dintre care cele mai importante vor fi prezentate în continuare. Astfel, în primul rînd, din lipsa unor hidrocarburi cu puncte de fierbere situate în domeniul celor ale uleiurilor minerale, excepție făcînd parafinele normale, a fost necesar să se extrapoleze datele obținute la determinarea absorbtivității *a*. Ceea ce complică, însă, mai mult lucrurile este faptul că dacă absorbanța, determinată pe *n*-parafine, este destul de constantă, ea variază în limite destul de largi pentru izoparafine și cicloparafine alchilate. În al doilea rînd, interferența puternică a aromatelor în domeniul 700—800 cm^{-1} nu permite o analiză a uleiurilor minerale totale, și cu atît mai puțin a fracțiunilor aromatice separate din aceste uleiuri. O anumită ipoteză în evaluarea benzii de la 720 cm^{-1} permite, totuși, determinarea grupelor metilenice și în aceste cazuri, așa cum se va descrie mai departe.

În această lucrare se prezintă încercările făcute de autori pentru stabilirea unei metode de determinare a grupei metilenice parafinice atît în uleiurile minerale albe (lipsite de aromatice), cît și în uleiurile totale și, în unele cazuri, chiar în fracțiunile aromatice ale acestora. Prima problemă care a trebuit să fie soluționată a constat în determinarea absorbtivității *a*, din formula cunoscută: $A = acd$. În acest scop s-a pornit de la ipoteza că mărimea și complexitatea moleculelor hidrocarburilor ce formează uleiul mineral constituie un element de „uniformizare", care contribuie favorabil la reproducerea coeficientului *a*. Cercetările au arătat că absorbtivitatea determinată cu ajutorul *n*-alcanilor permite determinarea satisfăcătoare a grupelor metilenice. În fapt, absorbtivitatea s-a determinat utilizînd ca etalon *n*-decanul.

O problemă mult mai delicată este aceea a evaluării benzii de absorbție. De la început a fost eliminată ideea utilizării absorbanței integrate, deoarece s-a

Chim. ION MUNTEAN și dr. RADU POPESCU. Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării—Ploiești.

constatat că în regiunea 700—800 cm^{-1} absorb şi unele naftene, iar determinarea în prezenţa aromatelor devine imposibilă pe această cale. În această situaţie, s-a măsurat absorbanţa la maximul benzii (circa 720 cm^{-1}), luîndu-se în considerare următoarele observaţii asupra benzii de absorbţie: în cele trei cazuri enunţate — fracţiune saturată, ulei total şi fracţiune aromatică —, forma benzii de absorbţie se apropie de unul din tipurile redate în figura 1.

În figura 1—*a* se prezintă aspectul general al benzii de absorbţie în hidrocarburile saturate şi în fracţiunile saturate ale uleiurilor minerale. Se constată practic că forma şi poziţia umărului spre numerele de undă mici ale benzii sînt aceleaşi. Minimul indicat pe figură cu o săgeată va fi considerat ca fiind valoarea I_0 a transmitanţei. Această valoare, egală cu 88, este constantă pentru *n*-alcani şi fracţiunile saturate ale uleiurilor. În figura 1—*b* se reprezintă forma benzii de absorbţie în cazul unor uleiuri aromatice şi al unor fracţiuni aromatice în care determinarea grupelor metilenice este încă posibilă.

Multe uleiuri prezintă o bandă avînd o formă intermediară între cea reprezentată în figurile 1—*a* şi 1—*b*. Se observă că forma benzii, la minimul situat spre numerele de undă mai mici, este aceeaşi ca şi în figura 1—*a*, dar valoarea transmitanţei este diferită, şi anume minimul arătat se găseşte, aşa cum arată săgeata, la transmitanţe mai mici ($I_0 < 88$). Cauza scăderii o constituie, fără îndoială, prezenţa aromatelor. De asemenea, este sigur că aromatele vor provoca şi o scădere a maximului benzii de la 720 cm^{-1} la valori mai mici ale transmitanţei (valoarea I a transmitanţei). Presupunerea care se face este aceea că valorile I şi I_0 ale transmitanţei scad cu valori egale.

În figura 1—*c* se prezintă o bandă de absorbţie în care maximul de la 720 cm^{-1} apare slab conturat. În aceste cazuri, conţinutul procentual de grupe metilenparafinice nu mai poate fi determinat direct.

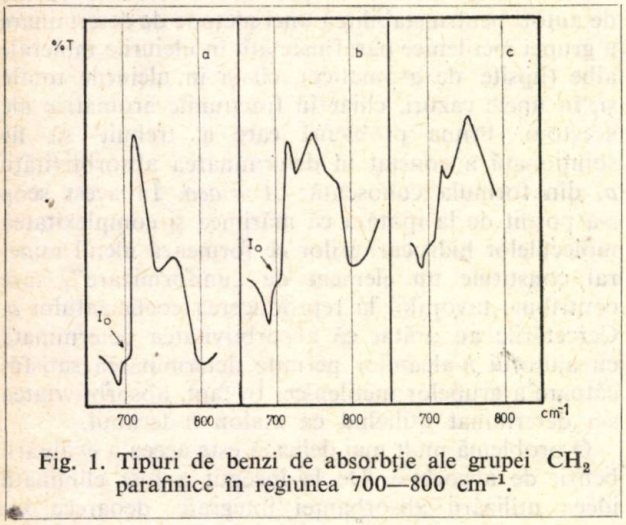


Fig. 1. Tipuri de benzi de absorbţie ale grupei CH_2 parafinice în regiunea 700—800 cm^{-1}.

Partea experimentală

Aparatura şi condiţiile de lucru

Determinările au fost făcute cu un spectrofotometru UR-20, Carl Zeiss-Jena în următoarele condiţii: fanta 4, viteza de rotaţie a prismelor: 25 cm^{-1}/min, viteza de derulare a hîrtiei: 20 mm/100 cm^{-1}, cuva de 0,01 cm (NaCl), iar pentru compensaţie o fereastră de NaCl. Înregistrarea spectrului s-a făcut între 650 şi 800 cm^{-1} cu uleiurile nediluate. Absorbtivitatea *a* a fost determinată faţă de un *n*-alcan ($n-C_{10}$), absorbanţa fiind calculată cu formula cunoscută:

$$A = acd = \lg I_0/I,$$

în care:

- *a* este absorbtivitatea determinată faţă de $n-C_{10}$;
- *c* — $\%CH_2$ în etalon ($n-C_{10}$);
- *d* — grosimea stratului, cm;
- I_0 — transmitanţa citită la inflexiunea de la circa 700 cm^{-1}, arătată cu o săgeată în figura 1;
- I — transmitanţa la maximul benzii (circa 720 cm^{-1}).

În aceste condiţii s-a găsit că I_0 pentru etalon ($n-C_{10}$) şi pentru fracţiunile saturate ale uleiurilor are valoarea 88 ($T = 88\%$), iar $a = 11{,}5$. Pentru un ulei total sau o fracţiune aromatică, valorile citite ale lui I_0 şi I se corectează astfel: presupunînd că s-au citit valorile $I_0 = 80$, respectiv $I = 25$, corecţia va fi de $88-80 = 8$. Deci, va rezulta: $I_{0\,(cor.)} = 80+8=88$, iar $I_{cor} = 25+8=33$, cu alte cuvinte s-a executat o translaţie a benzii de absorbţie cu 8 unităţi.

Rezultate şi discuţii

Această metodă s-a aplicat la determinarea conţinutului de grupe CH_2 la trei uleiuri minerale, notate cu *1*-SA, *2*-SA şi *3*-SA, precum şi la fracţiunile saturate (*S*), respectiv aromatice (*A*) separate din aceste uleiuri prin metoda cromatografică de eluţie. Primul dintre aceste uleiuri provine dintr-un ţiţei parafinos, al doilea dintr-unul naftenic, iar ultimul dintr-unul aromatic. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 1, împreună cu conţinutul de grupe CH_3, determinate tot prin metoda spectrofotometrică în IR [5], şi cu numărul total C_p de atomi de carbon în structura parafinică, determinat prin metoda n-d-M [6] şi Martin [7].

Tabelul 1

GRUPE STRUCTURALE CH_2 ŞI CH_3, DETERMINATE ÎN TREI ULEIURI MINERALE ŞI ÎN FRACŢIUNILE SATURATE ŞI AROMATE ALE ACESTORA

Ulei	Compoziţie, % gr.	M	%		Număr			$C_{CH} + C_C = C_P - (C_{CH_3} + C_{CH_2})$
			CH_3	$CH_2(P)$	C_{CH_3}	C_{CH_2} (P)	C_P^*	
1-S	100	425	18,6	41,5	5,3	12,6	19,8	1,9
1-A	100	400	16,6	29,8	4,4	8,5	13,5	0,6
1-SA	70 1-S 30 1-A	410	18,1	38,2	4,9	11,3	18,1	1,8
2-S	100	410	17,0	36,7	4,7	9,7	16,2	1,8
2-A	100	380	16,4	26,6	4,2	7,2	12,0	0,4
2-SA	75 2-S 25 2-A	402	17,2	34,4	4,6	9,9	16,1	1,6
3-S	100	415	19,1	25,7	5,3	7,6	13,8	0,9
3-A	100	370	16,5		4,1		11,9	
3-SA	65 3-S 35 3-A	390	18,0	23,6	4,7	6,5	12,0	0,8

* Determinat prin metoda n-d-M

Ultima coloană a tabelului 1 conţine suma atomilor de carbon parafinic terţiari şi cuaternari. Valorile găsite concordă satisfăcător cu unele date din literatură [8]. Excepţie face uleiul 3-A, pentru care determinarea directă a grupelor metilenice, conform acestei metode, nu este posibilă, ceea ce se poate deduce şi din forma spectrului, asemănătoare cu aceea din figura 1—*c*.

Bibliografie

1. HASTINGS, S. H., WATSON, A. T. W., WILLIAMS, R. B. şi ANDLASON jr., J. A. Anal. Chem., **24**, 1952, p. 612.
2. FRANCIS, S. A., Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1 466.
3. HUGHES, R. H. şi MARTIN, R. J., Symposium on Composition of Petroleum Oils, ASTM Spec. Techn, Publ., nr. 224, 1957.
4. LUTHER, H. şi OELERT, H., Angew, Chem., 69, 1957, p. 612.
5. MUNTEAN, I. şi POPESCU, R., lucrare în curs de publicare.
6. van NESS, K. şi van WESTEN, H., Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Ed. Elsevier Publ., Co., 1951.
7. MARTIN, C. C. şi SANKIN, A., Anal. Chem., **25**, 1953, p. 206.
8. OELERT, H. H. şi HEMMER, E. A., Erdöl Kohle-Erdgas-Petroch. **25**, 1972, p. 437.

* * *

recenzie

DUFFY, J. I.:. Printing Inks. Developments since 1975. **Cerneluri tipografice. Realizări din 1975.** Ed. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, S.U.A. 1979, 336 pag.

Volumul nr. 139 din „Chemical Technology Review" editată de NDC a fost publicat, în scopul de a oferi specialiştilor o informare asupra datelor existente în brevetele înregistrate în S.U.A. privind cernelurile tipografice. Lucrarea reprezintă o continuare a altor două tipărite anterior în 1972, respectiv 1976. Informaţiile de specialitate provin din aproape 250 brevete S.U.A. înregistrate în intervalul ianuarie 1976 — decembrie 1978.

În şapte capitole se prezintă o clasificare a cernelurilor tipografice după destinaţie şi în mai mică măsură după unele proprietăţi speciale, şi anume;

— cerneluri tipografice convenţionale;
— cerneluri pentru multiplicare şi pentru imagine latentă;
— pigmenţi şi vopsele;
— imprimare prin jet;
— cerneluri rezistente la radiaţii;
— imprimarea textilelor;
— cerneluri speciale.

Diversele substanţe care intră în compoziţia cernelurilor, a pigmenţilor etc. sînt clasificate după proprietatea pe care o asigură sau după compoziţia chimică. Astfel, subcapitolele capitolului 1 sînt:

— cerneluri flexografice, litografice şi de tipar adînc;
— răşini adezive;
— tipărirea multicolor;
— aditivi.

Capitolul al II-lea cuprinde subcapitolele:

— formatori de culori;
— cerneluri—carbon;
— cerneluri hectografice;
— cerneluri electrostatice;
— reproducerea termică.

Un alt capitol important din lucrare, „Imprimarea textilelor", este dezvoltat pe următoarele subcapitole: vopsele, aglutinanţi, metacromie, procese cu aer cald, cerneluri de marcare, alte procese. Pentru fiecare compus care constituie unul dintre componenţii cernelurilor, pigmenţilor, vopselelor etc. se arată sursa bibliografică, formula structurală, modul de obţinere, reţeta în care a participat, încercările şi evaluarea efectelor pe care le determină. Toate acestea sînt expuse succint, dar complet şi constituie o informaţie concisă şi exactă. Lucrarea este valoroasă în primul rînd prin volumul mare de date şi prin faptul că oferă certitudinea acoperirii complete a unei mari părţi din literatura mondială de brevete.

Lucrarea se adresează specialiştilor din domeniile de cercetare şi fabricare a cernelurilor tipografice.

I. OPRIŞ

SIMION GOCAN
CONSTANTIN MĂRUȚOIU

Studiul influenței condițiilor de mediu asupra separării unor pesticide organoclorurate prin cromatografia ascendentă pe strat subțire cu silicagel de înaltă eficiență

C.Z. 543.544:632.95

Cele mai bune rezultate privind separarea unor pesticide organoclorurate s-au obținut în cazul camerelor cromatografice nesaturate și pe plăci cu strat subțire de silicagel-R de înaltă eficiență (de granulație 10 μm). Ca tehnică de lucru s-a utilizat cromatografia ascendentă.

The best results on the separation of some organochlorinated pesticides were obtained within the unsaturated chromatographic chambers and on plates with thin layers of high efficiency silicagel R (10 μm granulation). Ascending chromatography was used as a working technique.

Самые хорошие результаты касаясь отделения некоторых органохлорированных пестицид получились в случае хроматографических комнат ненасыщенных и на пленках с тонким слоем силикагеля-Р высокой эффективности (гранулирование 10 (μм) В качестве техники работы использовалась возрасстающая хроматография.

Cromatografia de înaltă eficiență este rezultatul cercetărilor întreprinse în domeniul dinamicii proceselor cromatografice. Eficiența unei coloane este strict corelată cu dimensiunile și structura microporoasă a particulelor ce alcătuiesc umplutura coloanei [1].

Eficiența de separare cea mai ridicată în cromatografia pe strat subțire se obține prin utilizarea unor plăci cu o granulometrie a adsorbentului de circa 10 μm [2—4]. În cromatografia de înaltă eficiență cu coloană închisă diametrul particulelor poate coborî chiar sub această valoare, deoarece eluentul este introdus în coloană la presiune înaltă, de ordinul sutelor de atmosfere, cu ajutorul unei pompe. Acest lucru nu este posibil în cromatografia ascendentă pe strat subțire deoarece, migrarea eluentului prin stratul subțire se realizează prin ascensiune capilară. În cazul utilizării unor plăci cu strat subțire de înaltă eficiență, numărul de talere pe unitatea de lungime crește și în consecință pot fi micșorate de aproximativ 4 ori dimensiunile plăcilor (20×20 cm), ajungîndu-se la plăci cu dimensiunea de 5×5 cm. În plus, plăcile cu strat subțire de înaltă eficiență au o suprafață foarte netedă, fapt ce le conferă o limită de detecție în cazul unor substanțe fluorescente de 0,1—1 ng [4].

Pentru separarea prin cromatografia pe strat subțire a pesticidelor organoclorurate, în majoritatea cazurilor s-au folosit sisteme de eluenți avînd ca și component principal unul dintre următorii solvenți: *n*-hexan [5—8], *n*-heptan [9—12] sau ciclohexan [13—16].

Dr. SIMION GOCAN Universitatea „Babeș Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de chimie—Cluj-Napoca.

În această lucrare s-a pus problema testării plăcilor cu silicagel-R de înaltă eficiență pe un sistem alcătuit din pesticide organoclorurate, folosind ca eluent eterul de petrol. De asemenea, s-a studiat influența unor condiții de mediu asupra cineticii migrării eluentului și a separabilității componenților prin tehnica ascendentă.

Partea experimentală

Studiile referitoare la condițiile de mediu privind separarea unor pesticide organoclorurate au fost realizate în două tipuri de camere cromatografice: saturate și nesaturate.

Saturarea camerei N a fost realizată prin căptușirea pereților laterali interiori cu hîrtie cromatografică cu marginea inferioară introdusă în eluent. Saturarea a fost considerată completă după două ore.

Saturarea camerei *S* s-a realizat prin utilizarea unei camere care are peretele opus plăcii cu stratul subțire acoperit cu un strat de pulbere de sticlă care a fost în prealabil sinterizat, obținîndu-se o frită pe placa de sticlă. Camera *S* a fost considerată saturată cînd frontul eluentului a atins partea superioară a acestei plăci. Placa cu stratul subțire fiind mai scurtă decît placa opusă cu frita de sticlă nu se află în eluent. Pentru realizarea developării în cuva camerei s-a introdus o nouă cantitate de eluent, pînă cînd nivelul acestuia s-a ridicat cu 1 cm față de capătul inferior al plăcii cu stratul subțire [17].

Prepararea plăcilor s-a făcut cu două tipuri de silicagel, și anume: Silicagel-R de granulație 10—40 μm [18] și silicagel-RIE (silicagel-R de înaltă eficiență) de granulație aproximativ 10 μm. Ca liant pentru

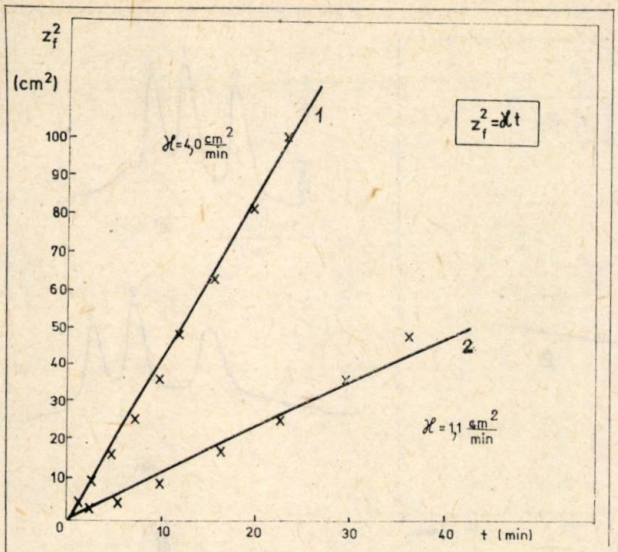


Fig. 1. Cinetica migrării eterului de petrol în cameră-N saturată:
1 — strat subțire de silicagel-R; *2* — strat subțire de silicagel-RIE.

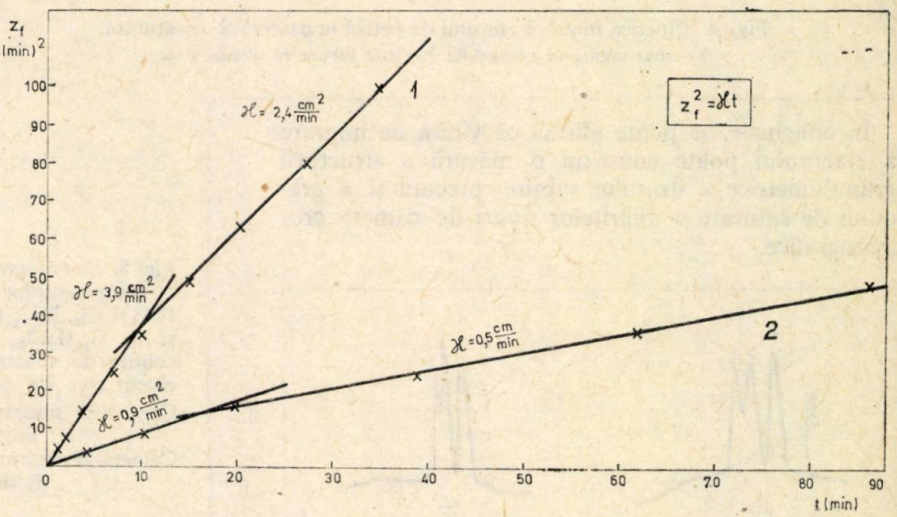


Fig. 2. Cinetica migrării eterului de petrol în cameră-N nesaturată:
1 — strat subțire de silicagel-R; *2* — strat subțire de silicagel-RIE.

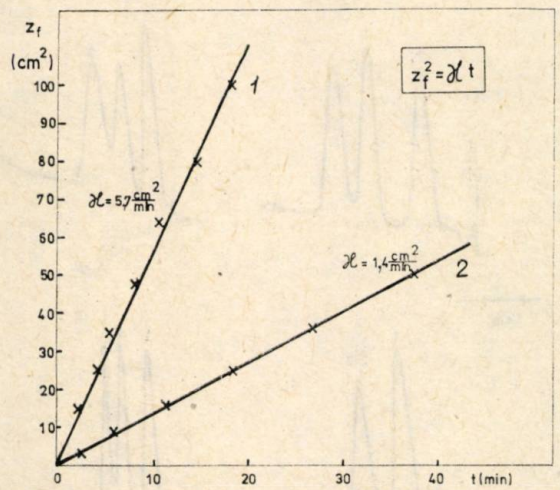


Fig. 3. Cinetica migrării eterului de petrol în cameră-S saturată:
1 — strat subțire de silicagel-R; *2* — strat subțire de silicagel-RIE.

fixarea stratului subțire de silicagel pe placa de sticlă s-a folosit un produs organic [19]. Grosimea stratului subțire a fost de 0,25 mm. Plăcile au fost uscate la aer și apoi activate la 120°C timp de circa o oră.

Ca eluent s-a utilizat eterul de petrol (limită de distilare 30—60°C).

Amestecul de separat a fost format din următorii componenți: $C_6H_6Cl_6$(γ-HCH), $C_{12}H_8Cl_6$ (Aldrin) și $C_{14}H_9Cl_5$(p,p'-DDT) în concentrație de 0,15% în benzen. Din această soluție au fost aplicate probe de 3 μl/spot.

Detecția s-a făcut prin pulverizarea plăcilor cu o soluție de 2% *m*-fenilendiamină în alcool etilic, urmată de iradiere în UV (lampă cu vapori de mercur fără filtru).

Densitometrarea plăcilor cromatografice s-au făcut cu un densitometru de tip ERI 65 Carl Zeiss—Jena (R.D.G.).

Rezultate și discuții

Cinetica migrării eluentului. Rezultatele privind cinetica migrării eluentului sînt redate în figurile 1—4. Aceste rezultate pot fi descrise destul de bine cu ecuația empirică, $z_f^2 = \varkappa t$, dată de Wood și Strain [20] pentru cromatografia pe hîrtie și verificată de Rachinskii [21] pentru cromatografia pe strat subțire. Din examinarea acestor figuri se constată o deosebire semnificativă în privința migrării ascendente a eluentului pe cele două tipuri de silicagel. În cazul silicagelului-RIE, viteza de migrare a eluentului este mult mai mică în comparație cu silicagelul-R, așa cum se constată din pantele dreptelor $\varkappa$. Acest fapt se explică prin granulometria mai mică a silicagelului-RIE față de silicagelul-R. Comparînd panta curbei din figura 1 cu cea din figura 2 și respectiv din figura 3 cu cea din figura 4 pentru același sort de silicagel, se observă că viteza de migrare a eluentului în camerele cromatografice nesaturate este mai mică decît în camerele cromatografice saturate.

De asemenea, în camerele nesaturate dreapta de regresie prezintă două valori distincte pentru panta $\varkappa$. Prima valoare pentru porțiunea de început se apropie de valoarea pantei pentru camerele saturate, însă diferențele devin semnificative după circa 10 min de la începerea migrării eluentului.

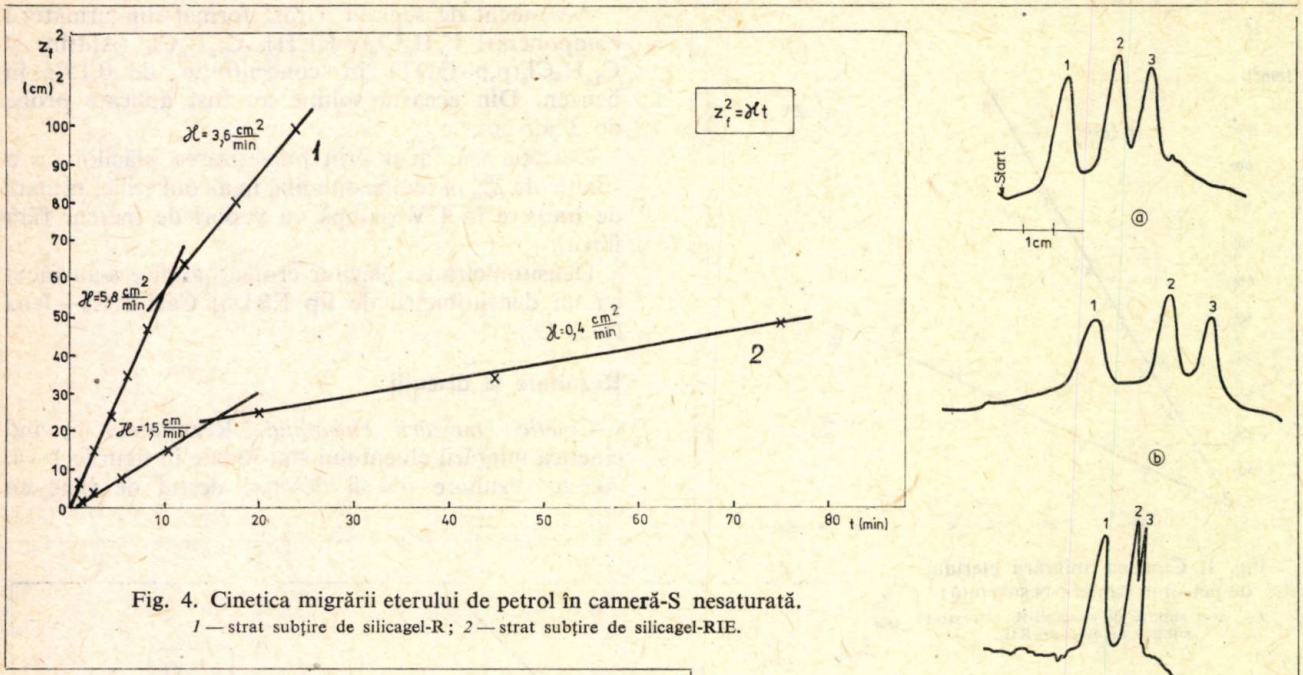


Fig. 4. Cinetica migrării eterului de petrol în cameră-S nesaturată.
1 — strat subțire de silicagel-R; *2* — strat subțire de silicagel-RIE.

În concluzie, se poate afirma că viteza de migrare a eluentului poate constitui o măsură a structurii granulometrice a stratului subțire, precum și a gradului de saturare a diferitelor tipuri de camere cromatografice.

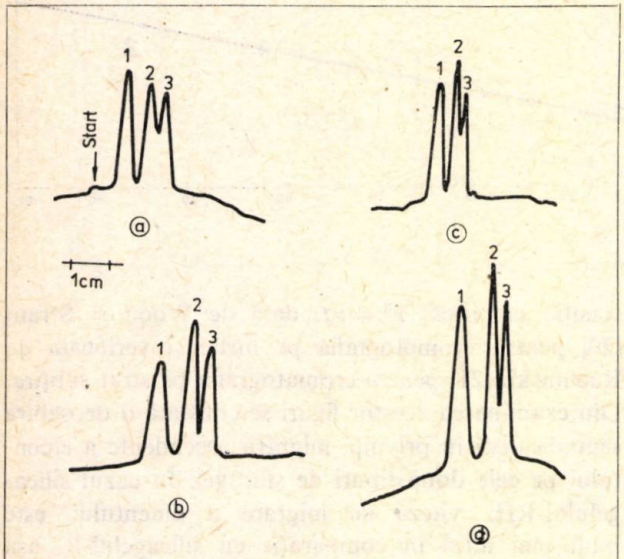


Fig. 6. Densitogramele componenților: 1) $C_6H_6Cl_6$, 2) $C_{12}H_8Cl_6$ și 3) $C_{14}H_9Cl_5$. Strat subțire de silicagel-RIE, eluent eter de petrol.

Cameră-N saturată: a) timp de migrare 10 min și b) timp de migrare 20 min.
Cameră-N nesaturată: c) timp de migrare 10 min și d) timp de migrare 20 min.

Separarea componenților. Separarea componenților este redată în densitogramele din figurile 5—7. Din examinarea acestor densitograme se constată în toate cazurile o creștere a eficienței de separare a straturilor cu silicagel-RIE față de straturile cu silicagel-R.

În privința gradului de saturare al atmosferei din camerele cromatografice rezultatele par contradictorii. Avînd în vedere, însă, mecanismul intim de

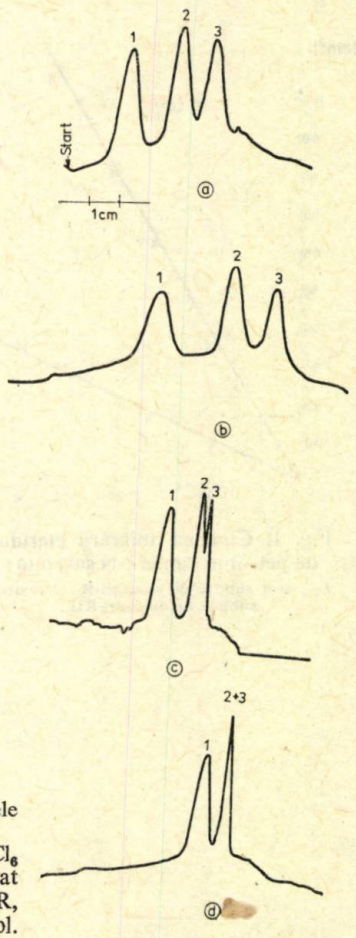


Fig. 5. Densitogramele componenților: 1) $C_6H_6Cl_6$, 2) $C_{12}H_8Cl_6$ și 3) $C_{14}H_9Cl_5$. Strat subțire de silicagel-R, eluent eter de petrol.

Cameră-N saturată: a) timp de migrare 10 min și b) timp de migrare 20 min.
Cameră-N nesaturată: c) timp de migrare 10 min și d) timp de migrare 20 min.

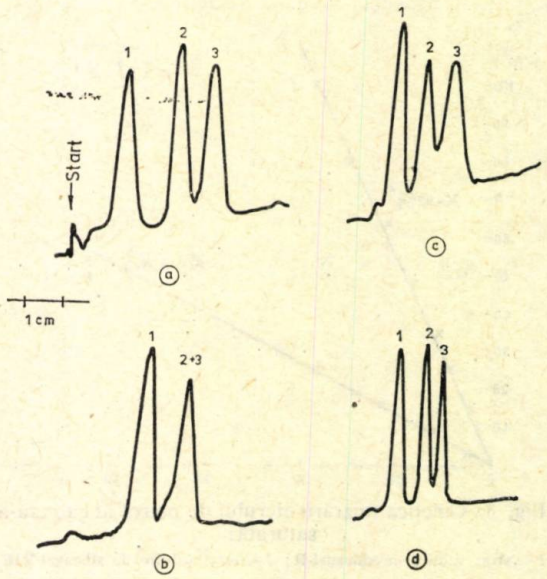


Fig. 7. Densitogramele componenților: 1) $C_6H_6Cl_6$, 2) $C_{12}H_8Cl_6$ și 3) $C_{14}H_9Cl_5$. Eluent eter de petrol, timp de migrare 10 min.

Strat subțire de silicagel-R: a) cameră-S saturată, b) cameră-S nesaturată.
Strat subțire de silicagel-RIE: c) cameră-S saturată și d) cameră-S nesaturată.

acțiune al nesaturării atmosferei asupra eficienței de separare [22], pot fi ușor explicate aceste contradicții aparente. Componenții cu valori R_f ridicate se apropie din ce în ce mai mult de viteza de migrare a eluentului din partea frontală. Dar cum evaporarea eluentului este mult mai intensă la partea superioară, aceasta înseamnă că mai mult solvent va fi transportat prin secțiunea transversală a părții inferioare a plăcii decît prin partea superioară, ceea ce va avea ca efect o migrare mai accentuată a spoturilor inferioare și deci o înrăutățire a separării. Cu toate acestea, nesaturarea atmosferei camerei cromatografice poate fi un factor pozitiv în privința eficienței de separare, însă trebuie corelat cu timpul de analiză. Din cele menționate rezultă că pentru o pereche de componenți, valoarea ΔR_f prezintă un maxim, după care începe să scadă cu timpul de analiză. De exemplu, în cazul figurii 5c, toți cei trei componenți sînt separați după un timp de analiză de 10 min. În schimb în aceleași condiții de developare timp de 20 min, componenții 2 și 3 se suprapun. Valoarea ΔR_f maximă poate fi determinată experimental, la fel ca în cazul cromatografiei cu gradient pe temperatură [23].

În același mod pot fi interpretate rezultatele și în cazul figurii 7b. În restul cazurilor nesaturarea camerei apare evident ca un factor pozitiv asupra eficienței de separare.

În concluzie, cele mai bune rezultate referitoare la eficiența de separare a componenților s-au obținut în cazul plăcilor cromatografice cu strat subțire de silicagel-RIE în camera-S nesaturată (fig. 7d).

Bibliografie

1. GIDDINGS, J. C., Dynamics of Chromatography, Ed. Marcel Dekker, New York, 1965.
2. GOCAN, S. și URSU, E., Rev. chim., **26**, 1975, p. 950
3. GOCAN, S. și KONDOR, E., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **24**, nr. 1, 1979, p. 10 și 15.
4. ZLATKIS, A. și KAISER, R. E., (ed), High Performance Thin-Layer Chromatography, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1977.
5. MORLEY, H. V. și CHIBA, M., J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **47**, 1964, p. 306.
6. PAVONI, G., Boll. Chim. Uniune Ital. Lab. Prov. **4**, 1978, p. 28.
7. THIELEMANN, H., Z. Gesamte, Hyg. Ihre, Grenzgeb., **24**, 1978, p. 218; Chem. Abstr., **89**, 1978, 161611 c.
8. LAITEN, L. și GASPAR, P., Bull. Environ. Contam. Toxicol., **19**, 1978, p. 264; Chem. Abstr., **89**, 1978, 4683k.
9. BAEUMLER, J. și RIPPSTEIN, S., Helv. Chim. Acta, **44**, 1961, p. 1162.
10. ABBOTT, D. C., EGUN, H. și THOMSON, J., J. Chromatog., **16**, 1964, p. 481.
11. KOVACS, JR. M. F., J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **46**, 1963, p. 884.
12. KOWASHIRO, I. și HOSOGAI, Y., Shokuhin Eiseigaku Zasshi, **5**, 1964, p. 54; Chem. Abstr., **61**, 1964, 6262.
13. SANDRONI, G. și SCHLITT, H., J. Chromatog., **55**, 1971, p. 385.
14. YAMAMURA, J. și NIWAGUCHI, T., Proc., Japan Acad., **38**, 1962, p. 129.
15. YAMAMURA, J. și NIWAGUCHI, T., Kagaku Keissatsu Kenkyusho Hokoku, **13**, 1960, p. 450; Chem. Abstr., **56**, 1962, 6416.
16. ABDEL-SAED, H. W., SOLIMAN, N. Z. și SAMOAN, M. A., Agric. Res. Rev., **54**, 1976, p. 189; Chem. Abstr., **88**, 1978, 1355y.
17. JÄNCHEN, D., J. Chromatog., **33**, 1968 p. 198.
18. GOCAN, S., LITEANU, C. și URSU, E., Brevet R.S.R., 1977, nr. 65337.
19. GOGAN, S., NAȘCU, H., MĂRUȚOIU, C., URSU, E. și LITEANU, C., Brevet R.S.R., 1976, nr. 62715.
20. WOOD, D. E. și STRAIN, H. H., Analyt. Chem., **26**, 1954, p. 260.
21. RACHINSKII, V. V., In Stationary Phase in Paper and Thin-Layer Chromatography, Proc., 2nd Int. Symp. Lieblice 1964, K. Macek și I. M. Hais (eds), Elsevier, 1965, p. 284.
22. GEISS, F., J. Chromatog., **53**, 1970, p. 620.
23. LITEANU, C. și HODIȘAN, T., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1973, p. 1985.

* * *

recenzii

*** Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Wolfram. Ergänzungsband B **3**. Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff und weiteren Metallen. **Tratatul Gmelin de Chimie anorganică. Wolfram. Volumul suplimentar B 3. Compușii wolframului cu oxigen și alte metale.** Springer Verlag, Berlin 1979, 267 pag., 128 figuri.

În Tratatul Gmelin wolframul a constituit obiectul volumului de bază publicat în 1933 și al unor recente fascicole suplimentare: A 1 (1979) — Tehnologia wolframului, B 1 (1978) — Sisteme cu gaze nobile, hidrogen și oxigen, B 2 (1979) — oxizii. Astfel a început completarea seriei de fascicole despre wolfram și aducerea la zi a acestei importante surse documentare.

Volumul recenzat tratează compușii ternari, care conțin wolfram, oxigen și încă un metal, de fapt wolframați și oxizi micști ai metalelor din grupa a 5-a (stibiu și bismut) și ai metalelor alcaline, inclusiv wolframații de amoniu. Este oarecum neașteptat faptul că se cunoaște un singur compus cu stibiu Sb_2WO_6. În schimb, în sistemul WO_3—Bi_2O_3 s-a stabilit formarea mai multor compuși, dintre care $Bi_2(WO_4)_3$ este cel mai bine studiat. Sînt prezentate date detaliate despre diagrama de stare a sistemului WO_3—Bi_2O_3 și despre fazele care se formează în acest sistem.

Un capitol separat tratează așa-numitele bronzuri de wolfram, adică o serie de compuși nestoichiometrici de compoziție $M_x WO_3$ în care $x \leqslant 1$ iar M = H, D, As, Sb, Bi, metale alcaline și amoniu. Bronzurile în care M este un metal din grupele II—VI vor fi descrise în volumele următoare ale seriei. Bronzurile sînt formate dintr-o rețea cristalină de trioxd de wolfram, cu atomii M intercalați în rețea. Metalul M transferă electroni de valență rețelei WO_3 și cînd valorile coeficientului x sînt mici, electronii transferați sînt localizați la wolfram și produsul manifestă proprietăți semiconductoare. Pentru valori mari ale coeficientului x, electronii se delocalizează în benzi de energie și bronzurile posedă conductibilitate metalică, adesea însoțită și de luciu metalic. Unele bronzuri de wolfram cu sodiu manifestă chiar supraconductibilitate. Bronzurile sînt relativ inerte din punct de vedere chimic și intens colorate. Aceste proprietăți stau la baza unor interesante aplicații (electrozi speciali, pigmenți, etc.).

O mare parte a volumului (220 pagini) este dedicată wolframaților metalelor alcaline și de amoniu. Ionii mononucleari cunoscuți, sînt: WO_4^{2-}, WO_4^{4-} și WO_6^{6-} la care se adaugă un mare număr de izopolianioni, printre care $W_4O_{13}^{2-}$, $W_4O_{16}^{8-}$, $W_6O_{19}^{2-}$, $W_7O_{24}^{6-}$, $W_{10}O_{32}^{4-}$ și alții. Aceștia formează numeroase combinații cu metalele alcaline și ionul de amoniu, care au fost studiate extrem de detaliat. Volumul sistematizează exhaustiv literatura adunînd în paginile sale datele cunoscute despre aceste combinații. Ca și celelalte volume ale tratatelor Gmelin, și acest volum reprezintă o sursă documentară unică, prin acoperirea completă a literaturii referitoare la subiectul tratat și prin prezentarea în toate detaliile a proprietăților fizice, chimice și structurii combinațiilor descrise.

Autorii volumului sînt D. Gras, I. Hinz și G. Kirschstein de la Institutul Gmelin din Frankfurt.

I. HAIDUC

GHEORGHE SEMENESCU

Determinarea punctului de echivalenţă în tehnicile de titrare potenţiometrică

C. Z. 543.257.1

Se face o caracterizare generală a curbelor de titrare potenţiometrică în baza funcţionării anion-, cation-, sau mixt-selective a electrozilor indicatori. În tehnicile de titrare potenţiometrică se recomandă senzorii electrochimici mixt-selectivi, cu atît mai mult decît saltul de potenţial de la răspunsul anionic la cel cationic (şi invers) este mai mare. Erorile în aprecierea punctului final sînt frecvente în cazul curbelor de titrare potenţiometrică asimetrice. Cauzele asimetriilor curbelor de titrare potenţiometrică îşi au originea în funcţionabilitatea ideal anion-, sau cation-selectivă a elementului senzor, în diferenţele între limitele de detecţie ale senzorilor mixt-selectivi pentru ionii titraţi sau titranţi sau în diferenţele dintre valenţele acestor ioni.

A general characterization of the potentiometric titration curves based on the anion-, cation- or mixed-selectivity of indicator-electrodes, is presented. Mixed-selective sensors are recommended in potentiometric titration techniques. In this case the potential jump from the anion to the cationic response (and conversely) is higher. The errors in the end point evaluation, which appear frequently in the case of asymmetrical potentiometric titration curves, are discussed. The asymmetries in the potentiometric titration curves are caused by the ideal anion- or cation-selectivity of the sensor element, by the differences between the detection limits of mixed-selective sensors for titrated or titrant ions or by the differences between the valences of these ions.

Проделывается общая характеризация кривых для потенциометрического титрирования на основе функционирования анион-, катион, или же смешанно-селективы электродов-индикаторов (включительно электроды редокс и pH — селективы). В техниках потенциометрического титрирования рекомендуется электрохимические сензоры смешаны-селективы, тем больше чем скачок потенциала от анионического ответа к катионическом (и обратно) является больше. Погрешности в оценивание конечной точки являются частыми в случае кривых потенциометрического титрирования асиметрически. Причины асимметрии кривых потенциометрического титрования имеют происхождение в функционирование анион-или же катион селективная сензорного элемента, в разницах между детекциоными пределами сензоров смешано-селективы для ионах титрированных или титранты или в разницах между валентностьям этих ионах.

Deşi este o metodă indirectă de dozare, comoditatea ei, rapiditatea răspunsului şi posibilitatea de automatizare, impun titrarea potenţiometrică drept una dintre cele mai utilizate tehnici electrochimice de analiză.

În principiu, concentraţia ionului de analizat este determinată din volumul de titrant adăugat pînă la punctul de echivalenţă, utilizînd o celulă electrochimică formată din soluţia de analizat şi doi electrozi (unul de referinţă, altul indicator), legaţi la bornele unui milivoltmetru (sau titrimetru în cazul dozărilor automate). Existenţa unui salt de potenţial la punctul de echivalenţă, înregistrat în coordonate ε/ml de titrant, mărimea şi claritatea acestuia conferă multă simplitate metodei.

Firme producătoare specializate ca Philipps, Radiometer, Orion, etc., comercializează, în mod curent, o gamă variată de titratoare automate.

Una dintre problemele pe care le mai ridică această tehnică de analiză este legată mai ales de punerea la punct a metodei, în situaţii specifice ale dozării componentului dorit cu alt electrod indicator (diferit de cel furnizat, specificat în prospect), dar cu aparatura disponibilă.

Autorul îşi propune să vină în sprijinul celor ce doresc să utilizeze titrarea potenţiometrică drept teh-

Chim. GHEORGHE SEMENESCU, Institutul de reactori nucleari energetici — Piteşti.

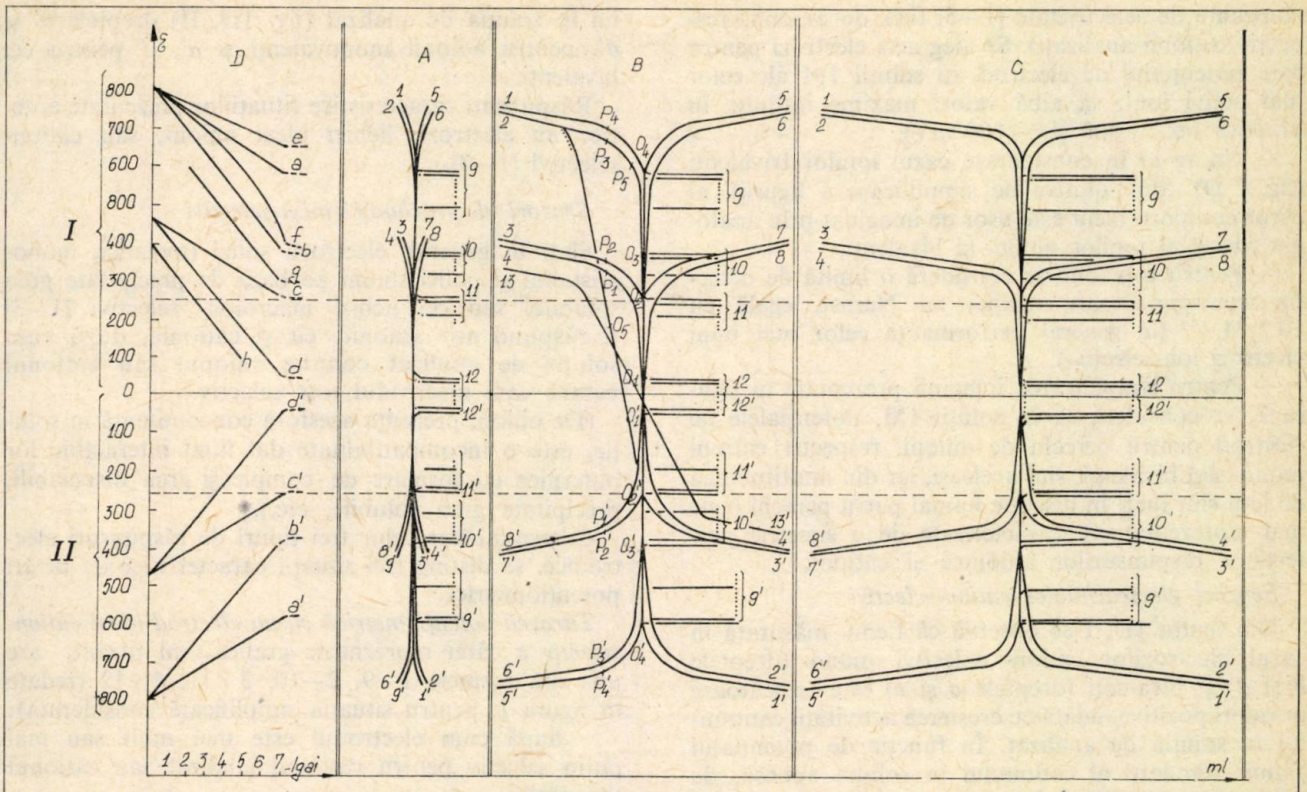


Fig. 1. Prezentarea comparativă a răspunsurilor electrodice în cazul dozărilor directe (*D*) şi titrărilor potenţiometrice [cu o soluţie supraechimolară (*A*), echimolară (*B*) şi subechimolară (*C*)]

nică analitică şi au nevoie de punerea la punct a metodei.

Din punct de vedere practic, metoda titrării potenţiometrice utilizează senzori electrochimici solizi sau lichizi, anion-,cation-, sau mixt-selectivi, cu răspuns nernstian sau nenernstian la activitatea ionului de analizat din soluţia apoasă [1—3].

Admiţînd echilibrul cu transfer interfacial de sarcină ca bază a principiului de funcţionare al senzorilor electrochimici, este posibilă tratarea comună a comportării acestora alături de cea a electrozilor redox şi *p*H-selectivi (inclusiv electrozii de sticlă).

Titrări potenţiometrice cu senzori electrochimici cu răspuns nernstian

Dat fiind caracterul donor-acceptor al ionului de analizat faţă de poziţiile active ale interfeţei electrodului [1—3] se deosebesc trei tipuri de senzori electrochimici utilizabili în măsurători potenţiometrice directe sau indirecte [1—3]: anion-, cation- şi mixt-selectivi. Senzorii electrochimici lichizi realizaţi pe bază de săruri anorganice de amoniu cuaternar, alchil piriliu sau piridiniu, tetrafenil arsoniu, tetrafenilborat etc., pot fi consideraţi ideali anion- sau cation-selectivi. În acelaşi timp, electrozii solizi realizaţi pe bază de monocristale sau precipitate greu solubile, precum şi electrozii lichizi macroion-selectivi, pentru dozarea acizilor sulfonici sau substanţelor medicamentoase, sînt senzori electrochimici mixt-selectivi [1 — 3]. În ultima categorie intră de asemenea electrozii de sticlă *p*H-selectivi şi electrozii redox.

Condiţiile impuse utilizării senzorilor electrochimici în dozările potenţiometrice direct sînt: o selectivitate înaltă, reproductibilitate bună şi linearitatea răspunsului lor pe domeniul de măsură stabilit, cu o limită de detecţie de cel puţin 10^{-4} M. Pentru astfel de electrozi este valabilă relaţia lui Nernst [1—25]:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + RT/zF \ln a_i = \varepsilon^\circ + 0{,}059/z \lg a_i$$

în care ε este f.e.m. măsurată în raport cu un electrod de referinţă, a_i — activitatea ionului măsurat, ε° — o constantă, R — constanta gazelor, T — temperatura de lucru în K, F — numărul lui Faraday, z — sarcina ionului.

Prin urmare, în reprezentarea grafică $\varepsilon/-\lg a_i$, panta răspunsului electrodului, la 25°C, este de 59,59/2 sau 59/3 mV, pentru ionii mono-, bi- şi respectiv trivalenţi. Din constatări experimentale, limita de detecţie nu depăşeşte, în general, valoarea de 10^{-7} M·l^{-1} (fig. 1).

Pentru evidenţierea cazurilor tipice de răspunsuri electrodice şi curbe de titrare potenţiometrică se admit următoarele simplificări (fig. 1)*:

— Se consideră ca potenţial de referinţă, potenţialul electrodului de hidrogen, considerat prin convenţie egal cu zero [4—5] (şi nu potenţialul electrodului de calomel, care se adună sau se scade la valoarea potenţialului electrodului indicator, în funcţie de modul de efectuare a legăturilor la bornele aparatului de măsură (fig. 1).

— Din multitudinea de senzori electrochimici, se consideră doi electrozi, unul anion- şi celălalt cation-selectiv. (fig. 1D, II şi I) (caracterizaţi prin anumite

* Urmează ca toate cazurile reale, obţinute în practica de laborator să fie interpretate prin degenerarea imaginii simplificate prezentate aici, ca urmare a înlăturării parţiale sau integrale a simplificărilor introduse.

constante de selectivitate [1—5] față de anionii, respectiv cationii analizați). Se aleg acei electrozi pentru care potențialul de electrod, în soluții 1M ale celor mai activi ioni, să aibă valori maxime întîlnite în practică (ex. +800 și — 800 mV).

— Nu se ia în considerare cazul ionilor trivalenți (fig. 1 D) (din motive de simplificare a figurii), al căror comportament este ușor de imaginat prin analogie cu cel al ionilor mono- și bivalenți.

— Pentru toți ionii se consideră o limită de detecție, corespunzătoare relației lui Nernst, egală cu 10^{-7} M. l^{-1} (în general performanța celor mai buni electrozi ion-selectivi).

— Pentru simplificarea imaginii prezentate în figura 1, se consideră că în soluții 1M, potențialele de electrod pentru perechi de anioni, respectiv cationi mono- sau bivalenți, sînt aceleași, iar din multitudinea de ioni sînt luați în discuție numai patru perechi (cele mai reprezentative), caracterizate de o simetrie perfectă a răspunsurilor anionice și cationice.

Senzori electrochimici cation-selectivi

Din figura 1D, I se observă că f.e.m. măsurată în cazul electrozilor cation- selectivi mono- (dreptele *b* și *d*) și bivalenți (dreptele *a* și *c*) este crescătoare în valori pozitive, odată cu creșterea activității cationului în soluția de analizat. În funcție de potențialul chimic standard al cationului în soluția apoasă, de afinitatea lui chimică față de centrii donor-activi ai electrodului, valorile f.e.m. măsurate pentru soluții echimolare ale cationilor analizați diferă și determină mărimea constantelor de selectivitate ale senzorului electrochimic [1—4] (comparație între răspunsurile *b* și *d* sau *a* și *c*).

Senzori electrochimici anion-selectivi

Aceleași considerații pot fi făcute pentru electrozii anion-selectivi, ale căror valori ale f.e.m. sînt crescătoare în valori negative cu creșterea activității anionului în soluția de analizat (fig. 1D, II) dreptele *b'* și *d'*, pentru anionii monovalenți și *a'*, *c'* pentru cei bivalenți.

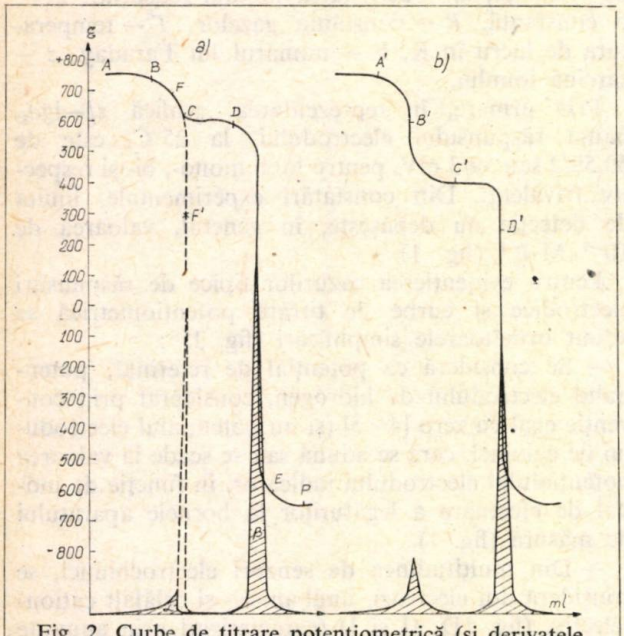


Fig. 2. Curbe de titrare potențiometrică (și derivatele $d'\varepsilon/dv$) ale unor amestecuri de doi cationi *a:)*—mascarea primului punct de echivalență; *b)* — evidențierea clară a celor două puncte de echivalență.

Răspunsuri caracteristice situațiilor prezentate anterior au electrozii lichizi ideal anion-, sau cation-selectivi [1—3].

Senzori electrochimici mixt-selectivi

Sînt, în general, electrozii solizi (metalici, monocristalini și policristalini pe bază de precipitate greu solubile) sau cei lichizi macroion- selectivi [1—3] și răspund atît anionic, cît și cationic, după cum soluția de analizat conține anionul sau cationul pentru care electrodul este selectiv.

(De obicei, prezența acestora concomitentă în soluție, este o incompatibilitate dat fiind interacțiile lor puternice cu formare de complecși greu disociabili, precipitate greu solubile, etc.).

Corespunzător celor trei tipuri de răspunsuri electrodice, se disting trei situații caracteristice de titrări potențiometrice.

Titrarea potențiometrică cu un electrod ideal cation-selectiv a cărei reprezntare grafică ε/ml titrant, are una din formele 1—9, 2—10, 3—11, 4—12 (redate în figura 1, pentru situația simplificată considerată);

— după cum electrodul este mai mult sau mai puțin selectiv pentru cationul analizat sau cationul titrantului;

— după cum cationul este bi- sau monovalent;

— după cum titrarea se face cu o soluție supraechimolară, (*A*) echimolară (*B*) sau subechimolară (*C*).

Titrarea potențiometrică cu un electrod ideal anion-selectiv a cărei reprezentare ε/ml titrant, are una din formele 5'—9', 7'—11', 6'—10' și 8'—12';

— după cum electrodul este mai mult sau mai puțin selectiv pentru anionul analizat sau anionul provenit din titrant;

— după cum anionul este bi- sau monovalent;

— după cum titrantul este o soluție supraechimolară (*A*), echimolară (*B*) sau subechimolară (*C*).

Aceste două titrări sînt cazuri tipice de curbe de titrare potențiometrică asimetrice, efectuate cu electrozi ideal cation-, sau anion-selectivi, al căror punct de echivalență este greu de localizat prin metoda grafică obișnuită, motiv pentru care sînt aproape neutilizate din punct de vedere practic. După cum se observă din figura 1B, teoretic, punctul de echivalență este condiționat de valoarea f.e.m. corespunzătoare limitei de detecție a electrodului, adică în punctele O_1, O_3 pentru cationii monovalenți, O_2 și O_4 pentru cationii bivalenți, O_1 și O'_3 pentru anionii monovalenți și O'_2 și O_4' pentru cei bivalenți; nicidecum la jumătatea palierelor $O_i - P_i$ $(i = 1,2)$ cum ar fi tentant de stabilit prin metoda grafică obișnuită.

Derivatele $d'\varepsilon/dv$ și $d''\varepsilon/dv^2$ (fig. 2a și b), (asimetrice în aceste cazuri) conduc însă la localizarea corectă a punctului de echivalență în zonele menționate.

Titrarea potențiometrică cu un electrod mixt — selectiv

Senzorul electrochimic fiind selectiv atît pentru cation, cît și pentru anion, forma curbei de titrare (în reprezentarea ε/ml) se obține prin asocierea oricărora dintre curbele analiazte la cele două cazuri:

— după cum electrodul este mai mult sau mai puțin selectiv pentru anion sau cation;

— după cum cationii sau anionii sînt mono- sau bivalenți;

— după cum titrarea se face anion cu cation sau invers.

Se observă din figura 1B că, în tehnicile de titrare potențiometrică sînt recomandați electrozii mixt-selectivi care posedă un oarecare salt de potențial (de la răspunsul cationic la cel anionic sau invers) corespunzător punctului de echivalență și a cărui mărime depinde de mărimea constantelor de selectivitate ale electrodului pentru anionul sau cationul prezenți consecutiv în sistem. (Se compară, spre exemplu, oricare din intervalele $O_i - O_i'$ ($i = 1,2$ în fig. 1B)*.

Și în acest caz, punctul de echivalență (End point) poate fi ușor decelat prin metode grafice obișnuite (mult mai simplu ca în cazurile menționate), $d'\varepsilon/dv$ sau $d''\varepsilon/dv^2$ (fig. 2a, b).

Saltul mare de potențial, de la răspunsul anionic la cel cationic (care poate atinge cîteva sute mV) favorizează decelarea punctului de echivalență chiar în cazul curbelor ușor asimetrice ca 1—4', 3—4', 2—1' etc.

Din astfel de considerente rezultă semnificația și importanța determinării prealabile corecte a benzii de proporționalitate, a domeniului de titrare și a punctului final, impuse de punerea la punct a metodei de lucru pe diferite tipuri de titrimetre automate. (Radiometer, Orion, Methrom, etc.).

Electrodul de sticlă pentru *p*H, utilizat în titrările acido-bazice, este un electrod mixt-selectiv. Pentru continuitatea trecerii de la răspunsul cationic la cel anionic este necesară reducerea la minimum a intervalului „mort" de potențial $O_1'O_1$ în zona de neutralitate (sau constructiv, prin ajustarea rețetei compoziționale a sticlei, sau din punct de vedere al schemei electronice a aparatului). Electrozii redox se comportă la fel.

În figura 1 se redă o reprezentare generală, mult simplificată, referitoare la forma curbelor de titrare potențiometrică și a răspunsurilor electrodice, verificată statistic pe un volum mare de date experimentale. În acest context se dau cîteva exemple prin care se apreciază, fără pretenția de exactitate, forma curbelor de titrare în unele cazuri mai reprezentative de titrări potențiometrice (tabelul 1).

În titrările potențiometrice ale amestecurilor de ioni, din cauza saltului mic de potențial la punctul de echivalență, nu pot fi utilizați senzori electrochimici ideali anion- sau cation-selectivi, decît în cazul dozărilor ca sumă.

Pot fi utilizați însă cu succes senzori electrochimici mixt-selectivi, cu condiția aprecierii corecte a punctelor de echivalență. Se presupune titrarea potențiometrică a unui amestec de doi cationi X și Y,

Tabelul 1

Nr. crt.	Ion titrat	Ion titrant	Senzor electrochimic	Forma curbei de titrare
1	Hg^{2+}	S^{2-}	Ag_2S	1 — 1'
2	Ag^{+}	S^{2-}	Ag_2S	2 — 1'
3	Ag^{+}	Cl^{-}	Ag_2S	2 — 4'
4	H^{+}	OH^{-}	Sticlă *p*H	4 — 4'
5	AS^{-}	NR_4^{+}	Macroion-sel.	8 — 8'
6	NR_4^{+}	TFB^{-}	Macroion-sel.	4 — 4'
7	K^{+}	TFB^{-}	id. Cation-sel.	2 —10'
8	Ca^{2+}	TFB^{-}	id. Cation-sel.	2 — 9'
9	ClO_4^{-}	K^{+}	id. Anion-sel.	6'—10'

AS^{-} — Acid alschilsulfonic
NR_5^{-} — Alchilamoniu
TFB — Tetrafenilborat

de concentrație 10^{-1} și 10^{-2} M, ale căror reprezentări grafice $\varepsilon/-\lg a_i$ sînt date de dreptele b și g (fig. 1, D). După cum se observă, constanta de selectivitate K_{xy} a electrodului este destul de mică. Grație constantelor de stabilitate diferite ale produselor de reacție, va precipita, pe parcursul adaosului de titrant, ionul X după curba 2—2' (de exemplu), pînă în P_5. Din acest punct, deși precipitarea lui X este prioritară și continuă cu adaosul de titrant pînă în O_3, f.e.m. măsurată rămîne constantă datorită „zgomotului de fond" determinat de concentrația 10^{-2} M a lui Y.

Titrarea lui Y începe numai după ce cationul X a fost în întregime precipitat, fără a putea face o distincție între contribuțiile celor doi cationi la generarea palierului CD al curbei de titrare din figura 2a. Absența unui salt net de potențial sau înclinarea aparentă exagerată a acestuia (porțiunea BC a curbei) corespunzătoare porțiunii P_3P_5 din reprezentarea 2—2' (fig. 1B), constituie primul indiciu al unei astfel de situații.

Luînd în considerație alți doi cationi, cu K_{xy} suficient de mare față de elementul senzor (reprezentările $\varepsilon/-\lg a_i$ b și c, (fig. 1 D) curba de titrare apare normală, conform figurii 2b, caracterizată de asimetrii slabe în porțiunile A'B' și C'D', corespunzător răspunsului caracteristic ionilor mono—și bivalenți.

Aceleași considerații pot fi făcute asupra titrărilor amestecurilor de anioni.

Titrări potențiometrice cu senzori electrochimici cu răspuns nenerstian

Realizarea practică a senzorilor electrochimici impune cunoașterea detaliată a mecanismului lor de funcționare, asupra căruia nu s-a ajuns încă la un consens. Încercările de realizare a senzorilor electrochimici (mai ales cei solizi) după literatura de specialitate, conduc de cele mai multe ori, la electrozi cu răspuns nenernstian (fig. 1Df).

* Dacă experimental se observă salturi ușoare de potențial la punctul de echivalență (marcate în fig. 1 prin acolade) acestea se datoresc salturilor (minore) de potențial determinate de mărimea constantelor de selectivitate ale electrodului față de cationul analizat și cationul provenit din titrant, respectiv anionul de analizat și cel provenit din titrant.

Aceasta se datorește, după toate probabilitățile unor răspunsuri mixte ale electrozilor. Răspunsurile nenernstiene caracterizează, în general, electrozii mixt- — selectivi și mai rar senzorii electrochimici anion- sau cation-selectivi.

Utilizarea unor astfel de senzori electrochimici în tehnicile de titrare potențiometrică este posibilă cu atît mai mult cu cît, saltul de potențial la punctul de echivalență este mai mare. În acest caz vor fi ușor afectate ramurile parabolice ale curbei de titrare și mai puțin zona saltului de potențial. Decelarea punctului final devine mai dificilă în cazul unor curbe de titrare de tip 8—8′ (fig. 1B), obținute cu senzori electrochimici cu limita de detecție necorespunzătoare, cînd la pronunțata înclinare a saltului 00′ se adaugă deformarea corespunzătoare răspunsului nenernstian al electrodului. Punctul de echivalență este decelat la fel ca în cazul titrărilor cu electrozii cu răspuns nernstian.

Concluzii

Prin asocierea tehnicii potențiometriei directe cu metoda titrării potențiometrice și tratarea lor comparativă (fig. 1) se pot desprinde cîteva concluzii utile celor ce doresc să uzeze de tehnicile titrimetrice de analiză:

1. Eliminînd simplificările efectuate anterior, ținînd cont de influențele datorate răspunsului nenernstian al electrodului asupra curbei de titrare și luînd în considerare întreaga gamă de senzori electrochimici întîlnită în practică, imaginea simplificată prezentată în figura 1 (referitoare la forma curbelor de titrare potențiometrică) degenerează într-o imagine complexă ce permite interpretarea oricărei curbe de titrare în contextul general al tuturor curbelor de titrare potențiometrică posibile.

2. Din imaginea prezentată se poate observa că cei mai potriviți senzori electrochimici pentru titrări potențiometrice sînt electrozii mixt-selectivi, datorită saltului de potențial mai mult sau mai puțin pronunțat, corespunzător trecerii de la răspunsul anionic la cel cationic (sau invers), în zona punctului de echivalență.

3. Există senzori electrochimici cu răspuns nernstian la activitatea unui ion de analizat, cu limite de detecție uneori mai bune decît cele ale electrozilor mixt-selectivi, care utilizați în tehnicile de titrare potențiometrică, nu prezintă salturi de potențial la punctul de echivalență (sau acestea sînt nesemnificative). Este cazul electrozilor ideal anion-, sau cation-selectivi. Operația de titrare este posibilă iar punctul de echivalență se determină ușor cu ajutorul $d'\varepsilon / dv$ sau $d''\varepsilon / dv^2$ (caracterizate în general prin asimetrii puternice). Determinarea grafică obișnuită a punctului de echivalență se face ca în descrierea anterioară.

4. Pentru fiecare din cazurile tipice de titrări potențiometrice, analizate, forma curbelor de titrare obișnuite, derivate sau dublu derivate, prezintă un grad oarecare de asimetrie, esențial în aprecierea cu exactitate a punctului de echivalență (mai ales în cazul senzorilor electrochimici cu limite de detecție necorespunzătoare).

5. Limita de detecție, în cazul măsurătorilor potențiometrice directe, care în general, nu depășesc 10^{-7} $M \cdot l^{-1}$, pentru marea majoritate a senzorilor electrochimici, este aparent extinsă în zona saltului de potențial, a punctului de echivalență, datorită trecerii bruște de la răspunsul cationic la cel anionic și invers. Este un domeniu de mare instabilitate a potențialului de electrod, care poate varia de la valori mici O_1O_1', la valori mari de ordinul sutelor de mV, O_4O_4'. Extinderea conștientă a limitei de detecție

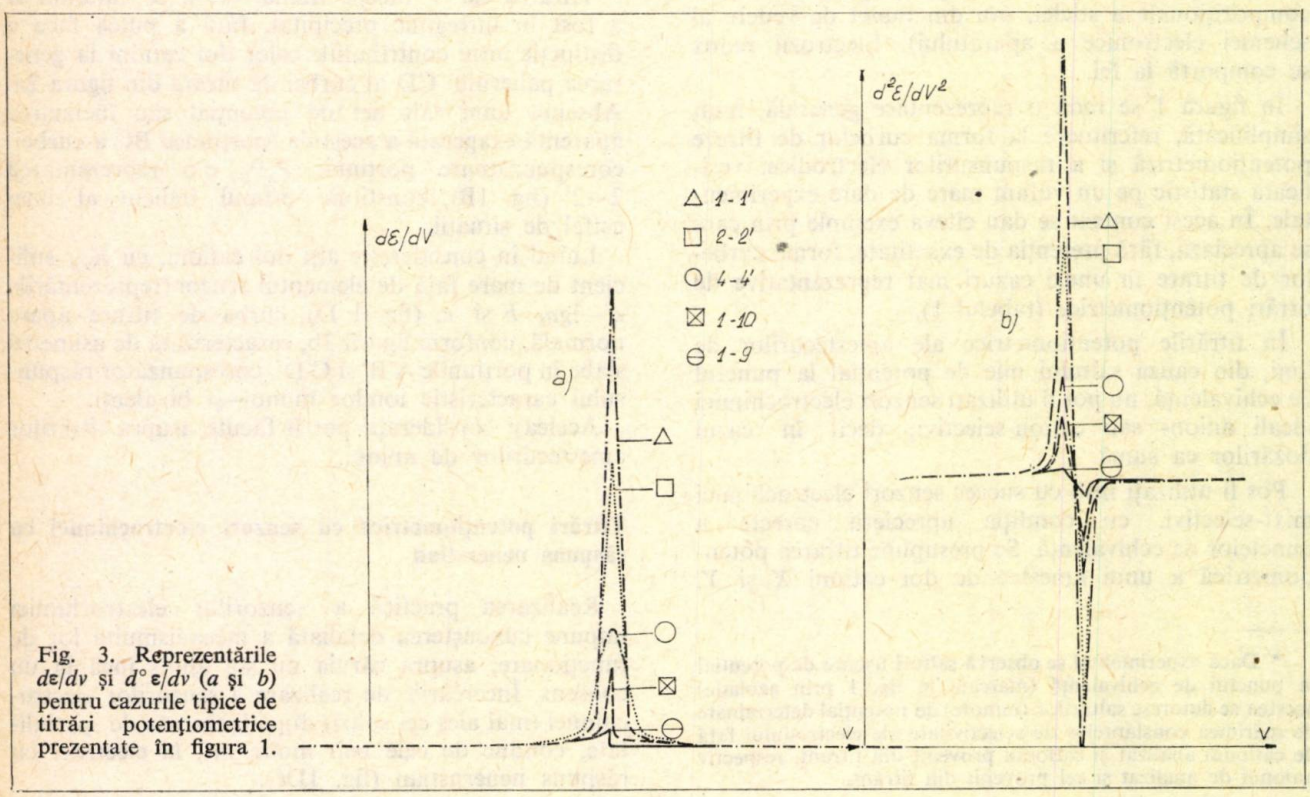


Fig. 3. Reprezentările $d\varepsilon/dv$ și $d^2\varepsilon/dv$ (*a* și *b*) pentru cazurile tipice de titrări potențiometrice prezentate în figura 1.

a electrodului în acest domeniu, este o eroare. Astfel de exagerări se pot întîlni la electrozii realizaţi pe bază de Ag_2S (la care limita de detecţie aparentă se estima uneori la peste 10^{-20} Ml^{-1}), electrozii de sticlă *p*H- selectivi etc.

6. Este aproape imposibilă utilizarea senzorilor electrochimici exclusiv anion- sau cation-selectivi în titrările potenţiometrice ale amestecurilor de ioni, cu excepţia cazurilor cînd aceştia se cer dozaţi ca sumă.

7. Înclinarea palierului $O_iO'_i$ în cazul unei curbe asimetrice de titrare potenţiometrică a unui ion, (cu un electrod mixt- selectiv) de tip 13—13′, denotă utilizarea unui electrod impropriu metodei alese. Performanţele sale în ceea ce priveşte limita de detecţie, atît pentru ionul titrat, cît şi pentru ionul titrant sînt slabe.

Picul $d'\varepsilon/dv$ se lărgeşte, iar înălţimea lui scade îngreuind decelarea punctului final. Aceleaşi inconvenienţe le întîlnim la trasarea curbei $d''\varepsilon/dv^2$* (fig. 3. a. b)

Dacă limita de detecţie pentru un oarecare cation titrat monovalent, este slabă, iar cea pentru anionul bivalent titrant este foarte bună, curba de titrare are saltul OO′ înclinat în porţiunea cationică a curbei $2-O_5-3'$. Punctul de echivalenţă este în O'_2 şi nu în O_5 cum ar fi tentant de stabilit chiar prin metodele derivate. Se impune deci cu necesitate testarea limitelor de detecţie ale electrozilor înainte de efectuarea titrării potenţiometrice.

8. În titrările amestecurilor de ioni, trepte fără salturi semnificative de potenţial sau salturi minore cu alura mult înclinată, indică mascarea punctului de echivalenţă (efectul combinat al unei constante de selectivitate K, x, y insuficient de mare cu o limită de detecţie necorespunzătoare a elementului senzor (fig. 2a).

Cunoscînd valenţa ionului titrat şi forma curbei de titrare, punctul de echivalenţă nu poate fi decelat decît prin extrapolare (punctul F' şi nu F din figura 2a). În acest caz, nici măcar reprezentarea $d'\varepsilon/dv$ nu exprimă corect punctul de echivalenţă (fig. 2) deşi, aparent, sînt evidenţiate două picuri α şi β. Asimetria picului α indică de fapt mascarea pronunţată a acestuia înaintea atingerii punctului de echivalenţă. Acelaşi lucru se poate verifica şi cu $d''\varepsilon/dv^2$.

9. Din semnul şi sensul variaţiei f.e.m. se poate deduce uşor răspunsul anionic sau cationic al senzorului electrochimic, iar din forma curbei de titrare se desprinde caracterul anion-cation- sau mixt-selectiv al electrodului.

10. Cunoscînd fenomenul de la interfaţa electrod-soluţia de analizat, aspectul curbelor de titrare şi semnificaţiile eventualelor asimetrii ale acestora, punctul de echivalenţă poate fi controlat cu uşurinţă, limitînd la minimum erorile de analiză în titrarea potenţiometrică. De asemenea, pot fi făcute aprecieri privind posibilităţile de utilizare ale diverşilor senzori electrochimici în tehnicile de titrare potenţiometrică.

Bibliografie

1. LUCA, C., SEMENESCU, G., Rev. Chim. nr. 11, 1975, p. 946.
2. LUCA, C., SEMENESCU, G., NEDEA, C., Rev. Chim. nr. 12, 1974.
3. SEMENESCU, G., Referat doctorat, Institutul politehnic, Bucureşti, 1977.
4. LUCA, C., „*p*H-ul şi aplicaţiile lui", Ed. did. şi pedag. Bucureşti, 1974.
5. LUCA, C., „Metode electrochimice şi optice de determinare a constantelor analitice", Ed. did. şi pedag. Bucureşti, 1971.
6. KORYTA, J., Anal. Chim. Acta., nr. 16, 1972.
7. MOODY, G. J., THOMAS, I. D. R., Talanta nr. 18, 1971, p. 1251.
8. PUNGER, E., TOTH, K., Analytical Chem., nr. 4, 1973.
9. BUCK, R. P., I. Electroanal. Chem., nr. 18, 1968, p. 381.
10. BUCK, R. P., I. Electroanal Chem, nr. 18, 1968, p. 383.
11. RECHNITZ, G., KUGLER, G. Anal. Chem. nr. 39, 1967, p. 1682.
12. PUNGER, E. Anal. Chem. nr. 39, 1967, 28A.
13. GAVACH, C., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 273, nr. 7, 1971, p. 489.
14. LITEANU, C., POPESCU, I. C., Talanta, **8**, nr. 19, 1972, p. 974.
15. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., Talanta **8**, nr. 19, 1972, p. 971.
16. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., Chem. Anal. Varşovia, **4**, nr. 17, 1972, p. 859.
17. LITEANU, C., MIOŞCU, M., Talanta **7**, nr. 19, 1971, p. 884.
18. LITEANU, C., MIOŞCU, M., POPESCU, I. C., „Stud. Univ. Babeş-Bolliay," Ser. Chem. **2**, nr. 16, 1971, p. 25.
19. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., Stud. Univ. Babeş Bolliay, Ser. Chem. **1**, nr. 16, 1971, pag. 121.
20. BUCK, R. P., Anal. Chem. nr. 40, 1968, p. 1432.
21. RECHNITZ, G., EYAL, E., Anal. Chem. nr. 44, 1972, p. 370.
22. RECHNITZ, G., „International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes", Cardiff. 9—12 apr. 1973.
23. PUNGOR, E., TOTH, K., „International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes", Cardiff. 9—12 apr. 1973.
24. KORYTA, J., Anal. Chim. Acta, nr. 71, 1972, p. 329.
25. BAIULESCU, G., COŞOFREŢ, V., Rev. Chim. nr. 6, 1974.

* Concentraţia titrantului şi viteza de titrare are o influenţă sensibil mărită asupra formei curbei.

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR ESTERI FUMARICI MICŞTI

Brevet R.S.R. nr. 67826

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a unor esteri fumarici micşti cu 18 — 24 atomi de carbon în catena alchil.

Procedeul de preparare a unor esteri fumarici micşti cu 18 — 24 atomi de carbon în catena alchil, constă în faptul că se esterifică şi izomerizează concomitent anhidrida maleică cu amestecuri de alcooli C_{18} — C_{24}, folosind iniţial un raport molar 1/1 anhidridă maleică/alcooli, în prezenţă de 0,1 — 1% clorură de amoniu sau iod, utilizaţi drept catalizatori de izomerizare, la temperatura de 120 — 150°C, urmată de trecerea semiesterului fumaric obţinut la diester fumaric, prin adăugarea a încă 1 mol alcool şi 20 — 30% greutate toluen şi 0,1 — 0,5% greutate acid sulfuric sau acid para-toluen sulfonic utilizaţi drept catalizatori de esterificare, antrenarea apei de reacţie rezultată la esterificare ca azeotrop la temperatura de 120 — 135 135°C, urmată de neutralizarea la temperatura de 70 — 80°C timp de o oră pe carbonat de sodiu solid, în proporţie de 3/1 molar faţă de catalizatorul acid, produsul final fiind filtrat sau centrifugat pentru separarea părţilor solide.

Procedeul de preparare a esterilor fumarici micşti, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— este simplu şi asigură obţinerea esterilor fumarici micşti pornind direct de la anhidridă maleică şi amestecuri de alcooli, prin reacţie într-o singură treaptă de esterificare şi izomerizare concomitentă;

— se obţin esteri fumarici cu reactivitate în reacţii de copolimerizare, similară cu cea a esterilor obţinuţi din acid fumaric;

— randamente practic cantitative în ester fumaric, prin eliminarea fazei de purificare prin spălare şi înlocuirea ei prin neutralizare pe carbonat de sodiu solid.

Dosar nr. 86306 Int. Cl.²: C 07 C 57/14
Data înregistrării: 31.05.1976 Titular: Combinatul
Data publicării: 01.10.1979 petrochimic — Teleajen

ALECSANDRU PAVEL

Acțiunea distructivă a hidrogenului în componentele instalațiilor tehnologice petrochimice. II

C.Z. 620.193:661.96

Se prezintă influența hidrogenului și, deci, a hidrogenării metalului, asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale oțelurilor, detaliindu-se distrugerile tipice cauzate de hidrogen în componentele instalațiilor tehnologice moderne. Se formulează recomandări practice privind protecția industrială împotriva atacului prin hidrogen, fracturării prin hidrogen și coroziunii prin hidrogen.

The influence of hydrogen and, hence, of the metal hydrogenation on the physical and mechanical characteristics of steels is presented relating in detail the typical destructions caused by hydrogen on the components of the modern process plants. Practical recommendations are given on the industrial protection against hydrogen attack, cracking and corrosion.

Описано влияние водорода и, следовательно-гидрогенизации металла, на физико-механи, ческие свойства сталелй, анализируя типические разрушения вызванные водородом в технологических установках. Формулированы практические рекомендации защиты установок против атака водорода, перелома и коррозии через водород.

3. Influența hidrogenului asupra caracteristicilor fizico-mecanice de oțelurilor

În ceea ce privește influența hidrogenului asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale oțelurilor, în literatură se întîlnesc date și păreri contradictorii.

Astfel, în urma hidrogenării, rezistența de rupere σ_r scade, însă limita tehnică de curgere $\sigma_c = \sigma_{0,2}$ evoluează neunivoc, uneori menționîndu-se și creșterea limitei tehnice de proporționalitate $\sigma_p = \sigma_{10}$. Se pare că aceste constatări contradictorii se datoresc regimurilor diferite de tratament termic aplicate oțelurilor încercate [38, 50, 102, 141, 192, 194 etc.].

Modulul de elasticitate longitudinal E rămîne, practic, constant sau chiar crește puțin, conform cu [182] și scade puțin, în condițiile hidrogenării oțelurilor slab-aliate, conform cu [15]. Considerabile modificări afectează, însă, caracteristicile plastice δ (lungirea specifică la rupere) și ψ (gîtuirea specifică la rupere), mărimea ψ diminuîndu-se mai intens decît mărimea δ. Astfel, în urma hidrogenării unui oțel normalizat cu $\psi_{inițial} = 32\%$, a fost constatată [194] o micșorare a lui ψ cu 4,3% pentru fiecare 10 cm³/kg de hidrogen difuzat în metal, modificarea respectivă stopîndu-se atunci cînd concentrația de hidrogen în metal a ajuns la 50 cm³/kg. Modificarea respectivă se pare a fi aproape liniară, fiind mai pronunțată în condițiile hidrogenării oțelurilor cu σ_r ridicat.

Influența hidrogenului asupra durității H este sesizabilă numai pentru niveluri înalte (80...100 MPa) ale eforturilor unitare aplicate și numai în condițiile unor determinări cu viteză mică de amprentare [60], determinările clasice Brinell (HB) fiind, deci, inadecvate.

Reziliența K, la temperatură standard normală (20°C), scade brusc [182], în condițiile hidrogenării electrochimice, devenind minimă pentru o concentrație de hidrogen în metal de 80...200 cm³/kg [194]. Înrăutățirea considerabilă, în urma hidrogenării, a caracteristicilor mecanice, în general și a rezilienței, în special, generează apariția așa-numitei *fragilizări prin hidrogen*. * De reținut că și oțelurile austenitice Cr/Ni prezintă sensibilitate la fragilizarea prin hidrogen [211]. Teoriile cunoscute, care explică mecanismul apariției fragilizării prin hidrogen, sînt abordate în lucrările [119, 141, 182].

Sintetizînd, se poate conchide că, în condițiile acțiunii hidrogenului, pentru oțelurile obișnuite, moi (plastice), scad repede ψ și δ, iar pentru oțelurile de înaltă rezistență scade sensibil σ_r. Cauzele neconcordanței unora dintre punctele de vedere și rezultatele prezentate anterior sînt explicate și motivate de S m i a l o w s k i [182].

Trebuie remarcat, în mod deosebit, faptul că distrugerile componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice, care pot surveni în condițiile acțiunii fragilizante a hidrogenului, se produc ** numai dacă componentele respective sînt solicitate, solicitările corespunzătoare putînd avea caracter static, dinamic sau variabil (cînd se poate produce așa-zisa *oboseală prin hidrogen)*. Evident, mărimile eforturilor unitare de distrugere sînt, de această dată, cu mult mai mici decît mărimile caracteristice obținute pentru ruperea statică (σ_r) sau prin oboseală (σ_R) a oțelurilor și componentelor nehidrogenate.

Fragilizarea prin hidrogen prezintă un serios pericol, mai cu seamă în condițiile de lucru specifice tehnologiilor petrochimice moderne și transportului și depozitării petrolului, produselor petroliere, gazelor și gazelor lichefiate, întrucît ea poate provoca, pe lîngă distrugerea neașteptată și instantanee a utilajelor, și contaminarea atmosferei înconjurătoare cu fluide poluante, inflamabile, explozive, toxice etc.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL — Institutul de petrol și gaze Ploiești, Facultatea de utilaj tehnologic.

* Un caz particular de fragilizare prin hidrogen este *boala de hidrogen a cuprului*, definită ca fiind fragilizarea cuprului, ce conține oxizi, în mediu de hidrogen. În acest din urmă caz, incluziunile de oxizi de cupru se combină cu hidrogenul, iar vaporii de apă rezultați produc o presiune destul de mare asupra cristalelor între care ei au rămas blocați.

** Spre deosebire de atacul hidrogenului, care poate deveni distructiv și atunci cînd materialele metalice, puse în operă, nu sînt solicitate mecanic.

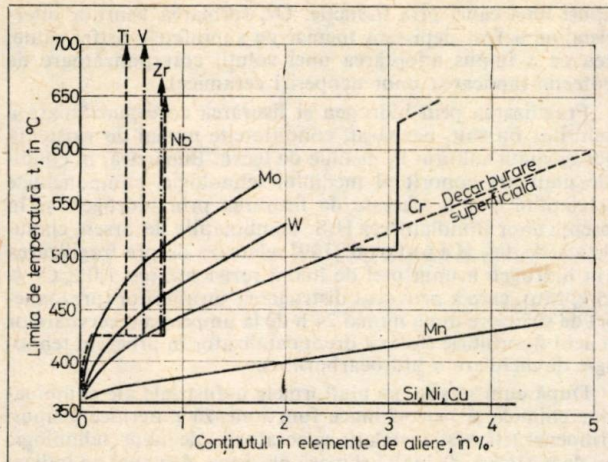


Fig. 12. Influența elementelor de aliere și a temperaturii peretelui metalic asupra stabilității față de acțiunea hidrogenului [150]

Anterior s-a subliniat că cea mai puternică acțiune a hidrogenului la temperaturi ridicate este resimțită de către oțelurile carbon și slab aliate, la care, în plus, ca rezultat al coroziunii prin hidrogen (micșorîndu-se considerabil rezistența intercristalină), se înregistrează și o determinată coborîre a nivelului rezistenței tehnice de durată $\sigma_d = \sigma_{10\,000,\ 100\,000}$, ceea ce s-a verificat experimental pentru $t \in [350, 600]$ °C și $p\text{H} \in [50, 570]$ bar [8, 38, 47, 65 etc.]. S-a constatat, însă, că, pentru toate celelalte condiții identice, alierea corespunzătoare a oțelurilor, cu elemente (Mn, Mo, Cr, W, V, Ti, Nb) care formează carburi *stabile* față de hidrogen, este foarte favorabilă (fig. 12 și tabelul 8), valorile σ_d obținute în mediu de gaz inert și în mediu de hidrogen fiind comparabile sau chiar identice și considerabil mai mari decît cele corespunzătoare oțelurilor carbon obișnuite. Cu creșterea duratei de menținere în mediu de hidrogen, pentru oțelurile înalt aliate de tip 15H12VMF și 12H18N10T (conform GOST), care sînt stabile la hidrogen, a rezultat, totuși, o destul de mare diminuare a caracteristicilor plastice [194].

4. Distrugeri cauzate de hidrogen

Mediile tehnologice care provoacă hidrogenarea și coroziunea prin hidrogen ale metalului în condițiile prelucrării moderne a petrolului, de asemenea cauzele și condițiile apariției și extinderii distrugerilor prin hidrogen în componentele din instalațiile tehnologice petrochimice, au făcut obiectul unor studii și cercetări speciale efectuate de Șreider și colab. [194]. Cu această ocazie, s-a stabilit că activitatea distructivă a mediilor petroliere*, care s-au aflat în contact direct cu

* Fracții grele, benzine, diferite gaze petroliere etc. care, în absența apei fazice, nu sînt active, la temperaturi joase, din punctul de vedere al hidrogenării.

Tabelul 8

REZISTENȚA DE DURATĂ A OȚELURILOR ÎN CONDIȚIILE ACȚIUNII HIDROGENULUI

Oțelul (GOST)	Temperatura metalului t,°C	Presiunea parțială a hidrogenului pH, bar	Rezistența de durată σ_d, MPa		Observații
			10 000 h ($\sigma_d = \sigma_{10\,000}$)	100 000 h ($\sigma_d = \sigma_{100\,000}$)	
St 3	400	90	68	40	Oțel carbon, obișnuit
	400	150	36	19	
16GS	400	150	68	38	Oțel mangan-siliciu
	450	150	34	18	
09G2S	450	150	77	43	Oțel mangan-siliciu
	500	150	33	15	
12HM	500	150	110	50	Oțel crom-molibden
	550	90	70	40	
	550	150	49	19	
	600	50	31	13	
	600	90	26	11	
	600	150	24	10	
12HSM	550	150	68	35	Oțel crom-siliciu-molibden
	600	150	45	27	
12H1MF	550	90	110	80	Oțel-crom-molibden-vanadiu
	600	90	46	22	
12H2M1	550	150	108	68	Oțel crom-molibden
	600	150	53	33	
12H2S1MF	600	50	48	30	Oțel crom-siliciu-molibden-vanadiu
	600	90	37 . . . 49	20 . . . 27	
H5M	600	150	57	38	Oțel crom-molibden
H12V2MF	600	150	137	102	Oțel crom-wolfram-molibden-vanadiu
2H12VNMF	600	150	145	114	Oțel crom-wolfram-nichel-molibden-vanadiu
H18N9T	600	150	130	93	Oțel crom-nichel-titan

componentele cu metal exfoliat, a fost condiționată — în principal — de prezența apei (de condensare, de spălare, de decantare, de drenare) impurificate cu hidrogen sulfurat sau cu produse (sulfuri solubile) ale neutralizării hidrogenului sulfurat.

Analiza probelor de apă, recoltate din cîteva rezervoare de propan cu metal exfoliat, a indicat următoarele componente (în g/l): $S^{-2} \leqslant 10{,}8$; $SO_3^{-2} \leqslant 2{,}5$; $SO_4^{-2} \leqslant 0{,}6$; $Cl^- \leqslant 0{,}55$; Ca^{+2} — urme; Mg^{+2} — urme, rezultînd $pH \approx 12$. Componentele respective s-au regăsit — toate — și în probele de apă drenate din diferite aparate tehnologice, în numeroase unități petrochimice din Uniunea Sovietică, în majoritatea cazurilor, apa examinată avînd caracter slab bazic sau bazic ($pH \in [8, 12]$). Totuși, în unele componente ale instalațiilor (DA, DAV) de prelucrare primară a petrolului a fost depistată prezența și a apei de condensare cu caracter slab acid (pentru care $pH \approx 5$) [194].

În cadrul unui amplu program de depistare a efectelor atacului hidrogenului pe platformele petrochimice sovietice ce prelucrează petroluri brute sulfuroase, colectivul prof. Șreider a examinat 682 de aparate tehnologice, la 105 (15,4%) dintre acestea constatîndu-se exfolierea metalului și confirmîndu-se, astfel, că distrugerea respectivă se datora hidrogenării ca rezultat al coroziunii electrochimice provocate de hidrogenul sulfurat. De atacul hidrogenului au suferit rezervoarele, recipientele, separatoarele de gaze, acumulatoarele tehnologice, decantoarele, condensatoarele, coloanele, stabilizatoarele etc. care au avut contact nemijlocit cu fracții grele (petrol lampant — motorine), benzine (instabile și stabilizate), gaze de rafinărie (din instalațiile de distilare primară, cracare termică, cracare catalitică) și gaze lichefiate (propan, etan, butan), 30% din componentele afectate fiind fi fost în contact cu fracția propanică. Deosebita agresivitate a propanului s-a explicat prin: 1) conținutul mai ridicat de H_2S în propan (deoarece, în procesul fracționării, aproape tot hidrogenul sulfurat din gazele inițiale se volatilizează odată cu propanul, ca fiind o fracție mai ușoară); 2) presiunea mai ridicată din aparatele, recipientele și rezervoarele de propan lichid (ceea ce facilitează solubilitatea hidrogenului sulfurat în apa de decantare). Din cele 105 aparate avariate, toate executate din oțelurile St 3, 20, 09G2S și 16GS (conform GOST), 70 (66,7%) au aparținut instalațiilor industriale de fracționare a gazelor, ceea ce impune deosebite măsuri de protecție antiblistering în instalațiile respective. În marea lor majoritate, umflăturile generate de atacul hidrogenului au apărut — pe suprafețele interioare și, uneori, exterioare — în zona inferioară a aparatelor, în care se acumulează apa de condensare. În unele situații, însă, s-au depistat umflături și în zonele superioare ale structurii, ceea ce a confirmat posibilitatea de condensare a umidității pe întreaga suprafață interioară tehnologică a aparatelor [194].

Distrugeri asemănătoare ale componentelor instalațiilor tehnologice petrochimice, aflate în contact cu medii de lucru ce conțineau hidrogen sulfurat și umiditate, au mai fost semnalate de către Bonner și Burnham [27], Skei [179], Reuter [170] ș.a.

În lucrarea [144], Moisio dă informații despre distrugerea intempestivă a instalației de răcire dintr-o fabrică de îngrășăminte azotoase. Temperatura de lucru ($-10°C \ldots +2°C$) și compoziția gazului prelucrat (17% NH_3, 51% H_2, 17% N_2, 10% CH_4, 5% Ar) nu puteau provoca o distrugere fragilă, materialul de bază (oțel cu 1,38% Mn, 0,98% Ni, 0,43% Mo, 0,17% V) al sistemului cracterizîndu-se — după călire și revenire — prin $\sigma_{0,2} \in [660, 700]$ MPa și valori normale ale celorlalte caracteristici mecanice, structurale etc. Cercetările au arătat, însă, că, în intervalul dintre ultima încercare de presiune hidraulică și momentul avariei (în totalitate, instalația a fost sub presiune 75 de zile), a survenit un proces de electrocoroziune, cu absorbție de hidrogen (atomar) și formare de fisuri profunde în metal. Aplicarea în instalația respectivă a unei presiuni ridicate (235 bar) a provocat — fără a surprinde acum — distrugerea catastrofală a sistemului, evident, în zonele cu puternici concentratori de eforturi unitare datorați atacului hidrogenului.

Tot Moisio furnizează unele informații utile despre fisurarea prin H_2S, care a provocat distrugerea unor arbori de compresoare cu piston ce lucrau cu medii de hidrocarburi acide conținînd hidrogen sulfurat și vapori de apă. În vedere îmbunătățirii rezistenței lor la uzură, în condiții de frecare, arborii respectivi, executați dintr-un oțel slab aliat, au fost supuși unei căliri prin inducție. Or, formarea fisurilor intercristaline a fost depistată tocmai pe suprafețele astfel călite, ceea ce a impus adoptarea unei soluții corespunzătoare de protecție (aplicarea unor acoperiri ceramice).

Fragilizarea prin hidrogen și fisurarea corespunzătoare a oțelurilor nu sînt, neapărat, condiționate numai de existența hidrogenului sulfurat în mediile de lucru. Bunăoară, în condițiile unui pH coborît al mediului tehnologic, componentele instalațiilor pot fi afectate de fisurarea prin hidrogen și în absența unor stimulatori ca H_2S, combinațiile de arsen, cianurile etc. Astfel, Hansford [109] relatează despre fragilizarea prin hidrogen a unui oțel de înaltă rezistență (cu 1,0% Cr și 0,5% Mo), care a provocat distrugerea șuruburilor (prezoanelor) de strîngere după numai 24 h de la umplerea rezervoarelor cu acid fluorhidric (folosit drept catalizator în procesul tehnologic de alchilare a hidrocarburilor).

După cum se știe, pe platformele industriale ale combinatelor chimice și petrochimice funcționează puternice grupuri termoenergetice și instalații generatoare de abur tehnologic sau de încălzire, de înaltă și joasă presiune. Așa cum au indicat cercetările [11, 165] privind unele distrugeri fragile de țevi și alte componente metalice de cazane, în condiții de exploatare, principala cauză a constituit-o fragilizarea prin hidrogen, apariția de această dată a hidrogenului atomar fiind legată de prezența unor reacții chimice specifice.

O verificare suplimentară se impune pentru datele publicate de Taschow [195], referitoare la oțelurile speciale înalt aliate, martensitice, îmbătrînite, cu 17...26% Ni, 6...11% Co, 3...5% Mo, max. 0,1% C, adaosuri de Ti, Al, Nb și cu $\sigma_r \approx 2\,200$ MPa, $\sigma_{0,2} \approx 2\,000$ MPa, $\delta = 8 \ldots 10\%$, $K = 0{,}5 \ldots 0{,}7$ MJ/m², din care se recomandă executarea de recipiente stabile la fisurarea prin H_2S. După cum se știe, oțelurile de construcție inoxidabile, de înaltă rezistență (de tip 40H, 65G, 40H13-GOST), martensitice, se caracterizează printr-o înaltă sensibilitate la fisurarea prin H_2S și, de aceea, ele sînt complet necorespunzătoare pentru confecționarea de utilaje care să suporte acțiunea hidrogenului sulfurat umed* [216]. Se cunosc, însă, unele oțeluri slab aliate (Cr/Mo/V și Cr/Mo/Al/V) care au stabilitate corespunzătoare la fisurarea prin H_2S [15, 111].

Influența asupra hidrogenării și caracteristicilor mecanice ale unor oțeluri specifice (oțeluri carbon de tip St 3, oțeluri crom de tip W. 4002, oțeluri crom-nichel-titan de tip W. 4541), a condițiilor de coroziune în apele de condensare și de decantare, impurificate cu H_2S, din aparatura tehnologică petrochimică, a fost studiată, de asemenea, în laborator, în soluții — bazice, cu $pH \in [9, 10]$ și acide, cu $pH = 5$, toate saturate în hidrogen sulfurat — care imitau apele respective [193, 194].

5. Recomandări practice privind protecția împotriva distrugerilor cauzate de hidrogen

Prognozarea momentului și locului apariției distrugerilor prin hidrogen prezintă dificultăți și. în prezent, nu există o modalitate unică, absolut sigură, de protecție împotriva distrugerilor respective, modalitate care să fie economicoasă și utilizabilă, practic, în industrie. Tehnica actuală furnizează, totuși, numeroase metode distincte care pot încetini ritmul survenirii distrugerilor în discuție, dintre care, exemplificativ, se citează: neutralizarea mediilor tehnologice agresive, raționalizarea proceselor tehnologice și a formelor constructive ale elementelor și structurilor, utilizarea de materiale metalice corespunzătoare, aplicarea de acoperiri protectoare, utilizarea inhibitorilor ș.a. Cea mai rațională pare a fi, însă, folosirea unor metode combinate de protecție, care, în prealabil, este neapărat necesar să fie omologate pe baza rezultatelor unor testări industriale, fără a fi excluse și încercările de laborator. Numai astfel va fi asigurată eficacitatea soluțiilor tehnice de protecție adoptate, atît în stadiul elaborării proceselor tehnologice, cît și în cel al proiectării tehnologice și mecanice. De reținut faptul că, într-o serie de situații practice, prin utilizarea rațională a protecției combinate, hidrogenarea poate fi ate-

---

* Pentru condițiile indicate, de perspectivă este utilizarea aliajelor austenitice de tip HN77TIuR (cu max. 0,006% C, max. 0,60 % Si, max. 0,40% Mn, 19...22% Cr, 2,3...2,7% Ti, 0,55...0,95% Al, max. 4% Fe, max. 0,007% S, max. 0,015% P, max. 0,01% B, rest — Ni). Datorită costului lor ridicat și faptului că ele sînt deficitare, este rațional ca acestea, ca și oțelurile stabile la fisurarea prin H_2S (de tip 10H17N13M3T și 08H17N15M3T) sau aliajele de nichel (monel, inconel, incolloy, nimonik), să fie utilizate numai pentru elementele și componentele de mare răspundere și numai în stare de bimetal [194].

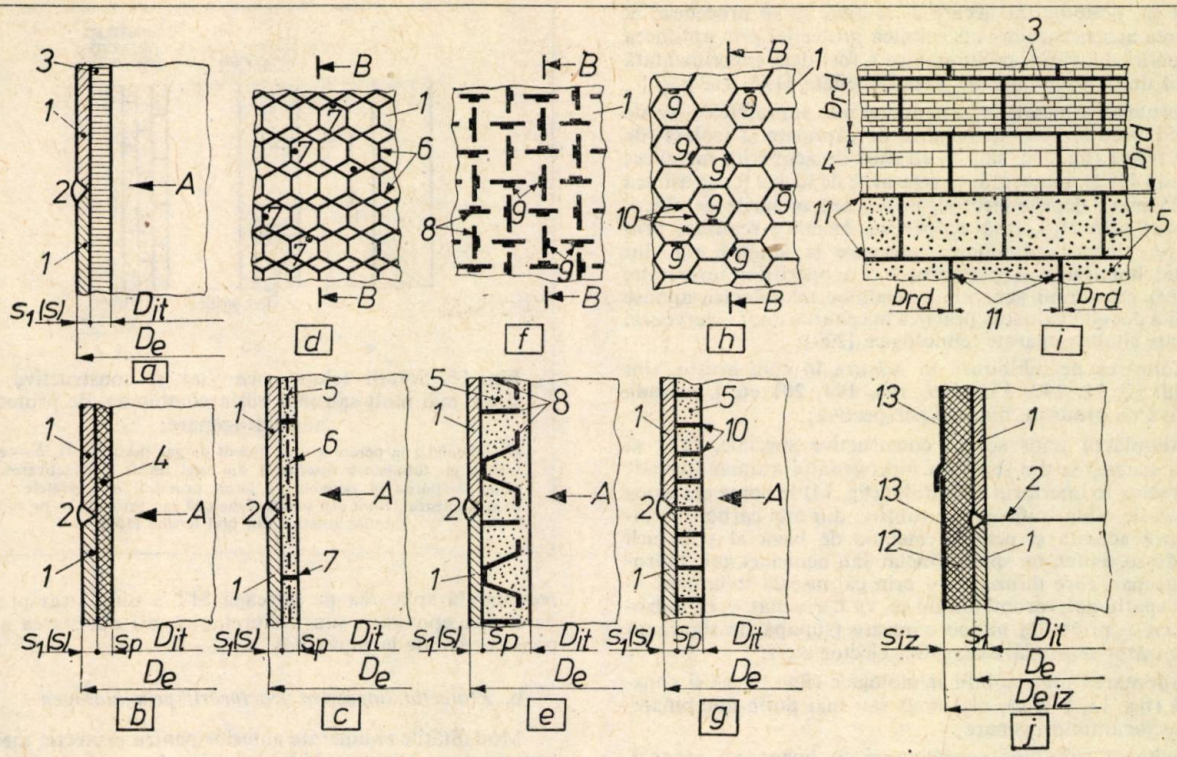


Fig. 13. Protejarea peretelui mantalelor metalice şi al altor utilaje. Practicarea sistemelor termoizolante. Exemplificări schematice reprezentative [161]:

a — căptuşirea cu cărămidă; *b* — practicarea unui strat termoizolant interior; *c* şi *d* — torcretarea pe rabiţ metalic a betonului; *e* şi *f* — torcretarea pe agrafe metalice a betonului refractar; *g* şi *h* — torcretarea pe fagure metalic a betonului refractar; *i* — practicarea rosturilor de dilatare (vedere din *A* după executarea straturilor protectoare) etanşate cu chituri de etanşare refractare, azbest (pulbere, fulgi, şnururi, ţesături) compactat, vată minerală compactată etc.; *j* — sistemul termoizolant exterior.

Observaţie — În figurile *d*, *f* şi *h* este redată, în mod corespunzător, vederea din *A* înainte de executarea torcretării, iar în figurile *c*, *e* şi *g* este redată, de asemenea în mod corespunzător, secţiunea *B* — *B* după executarea torcretării: *1* — mantaua metalică (virolele, tablele, ţevile, alte elemente metalice); *2* — sudura (transversală, longitudinală etc.); *3* — cărămida (eventual refractară); *4* — stratul din fibre de azbest sau din blocuri de grafit; *5* — betonul torcretat; *6* — rabiţul metalic; *7* — cuiele sudate la peretele metalic al mantalei; *8* — agrafele metalice (executate din sîrmă groasă sau din bare subţiri); *9* — punctele de sudură pentru fixarea agrafelor şi a fagurelui metalic la peretele mantalei; *10* — fagurele metalic (executat din bandă fasonată); *11* — rosturile de dilatare; *12* — stratul termoizolant, executat dintr-un anumit material termoizolant; *13* — învelişul exterior protector (executat din tablă zincată, materiale plastice, hîrtie bitumată, masticuri bituminoase etc., el asigurînd protecţia climatică a stratului termoizolant).

SEMNIFICAŢIA NOTAŢIILOR: D_e — diametrul exterior al mantalei cilindrice, mm; D_{it} — diametrul interior tehnologic al mantalei cilindrice, mm; D_{et} — diametrul exterior al sistemului termoizolant, mm; s_1 *(s)* — grosimea totală a peretelui mantalei cilindrice, mm; s_p — grosimea stratului protector, mm; s_{iz} — grosimea sistemului termoizolant, mm; brd — lăţimea rostului de dilatare, mm,

nuată (ca intensitate şi efecte) chiar pentru componentele — aflate în exploatare — la a căror proiectare şi executare nu s-au luat în consideraţie recomandările care urmează.

a. *Protecţia împotriva atacului prin hidrogen*

Căile principale de prevenire şi combatere a atacului prin hidrogen sînt, deocamdată, următoarele:

1) purificarea tehnologică corespunzătoare a produselor petroliere şi a altor medii de lucru, prin îndepărtarea hidrogenului sulfurat, a apei, a altor combinaţii chimice periculoase etc., aceasta fiind, în prezent, metoda cea mai raţională şi cu cea mai mare eficacitate; prin micşorarea coroziunii generale a sistemului, metoda respectivă asigură, în plus, protejarea antitoxică a personalului muncitor şi protecţia anticorosivă a tuturor structurilor din lanţul tehnologic dat; evident, purificarea de hidrogen sulfurat cea mai raţională este cea efectuată în amonte de instalaţiile tehnologice de fracţionare a gazelor; unui conţinut nepericulos de 0,1% vol. H_2S în faza gazoasă îi corespunde — pentru o presiune totală de 1 bar — o presiune parţială a hidrogenului sulfurat de 0,001 bar, aceasta din urmă putîndu-se admite ca factor de caracterizare a unei purificări eficiente [194];

2) folosirea de materiale metalice corespunzător de rezistente la atacul hidrogenului; în acest sens se recomandă utilizarea oţelurilor carbon de uz general (de tip OL), a oţelurilor carbon de calitate (de tip OLC) şi superioare (de tip OLC X), a oţelurilor pentru table de recipiente (de tip R) — toate bine dezoxidate (calmate) şi cu cît mai puţine defecte interne (stratificări, incluziuni, sufluri etc.) —, pentru temperaturi de lucru normale şi joase; utilizarea oţelurilor pentru table de aparatură tehnologică şi recipiente (de tip K) şi a oţelurilor slab aliate cu elemente (îndeosebi cu crom) ce dau carburi stabile faţă de hidrogen pentru temperaturi ridicate şi presiuni înalte; utilizarea bimetalelor pentru componentele lucrînd în condiţii deosebit de grele (de exemplu, pentru aparatele tehnologice din instalaţiile care prelucrează petroluri brute sulfuroase. pentru rezervoarele de propan etc.); atunci cînd, din motive tehnologice, eliminarea completă a hidrogenului sulfurat nu este posibilă, se recomandă ca aparatele implicate să fie executate din bimetale cu strat protector din oţeluri de tip W. 4002 (cu 13% Cr), fără a se uita, însă, că acestea din urmă, destul de scumpe, sînt stabile* la hidrogenare şi, deci, la atacul hidrogenului numai în soluţii de H_2S cu $pH \geqslant 6$; pentru $pH < 6$ (soluţii de H_2S cu caracter acid, respectiv apă de condensare deosebit de agresivă) se recomandă utilizarea bimetalelor placate cu monel, deficitare, care, practic, sînt insensibile la hidrogenarea şi coroziunea soluţiilor de H_2S cu orice pH;

3) protejarea metalelor (oţelurilor carbon) prin acoperirea suprafeţelor lor de lucru cu vopsele şi lacuri speciale** (pe bază de răşini epoxidice şi poliuretanice [135, 163, 193, 194]) — soluţii scumpe, cu durabilitate modestă; materialele de acoperire corespunzătoare acestui caz sînt, în general, deficitare, tehnologia aplicării lor este dificilă şi necesită un volum mare de muncă, iar durata lor de serviciu este nu prea îndelungată,

* În practica tehnologică petrochimică, aparatele pentru fracţiile propan-propilenă, executate din bimetale placate cu W. 4002, nu au prezentat simptome ale distrugerii prin hidrogen sau prin coroziune după o exploatare neîntreruptă de mai mulţi ani [193].

** Testările îndelungate (1,5...2,0 ani) ale acoperirii pe bază de lac perclorvinilic, efectuate în condiţiile rezervoarelor de propan lichid, nu au dat rezultate [194].

urmînd ca, periodic (la fiecare 3...4 ani), să se procedeze la reînnoirea acoperişurilor; eficacitatea protecţiei prin aplicarea de acoperiri din răşini poliuretanice a fost deja experimentată în cazul unor rezervoare de gaze lichefiate [135, 163];

4) protejarea metalelor prin acoperirea suprafeţelor lor de lucru (SIT) cu straturi nemetalice de căptuşire şi izolare, de diferite tipuri (fig. 13), sau cu straturi de acoperire metalice; s-a stabilit [182], bunăoară, că straturile de nichel (cu grosimea de 0,125 mm), depuse electric, protejează oţelurile de atacul (fisurarea) prin H_2S, însă acoperirile metalice realizate prin cadmiere, zincare, plumbuire, cromare şi alămire nu sînt eficiente; buna acţiune protectoare a acoperirilor torcretate, împotriva coroziunii generale a mediilor tehnologice apoase acide, şi-a dovedit valoarea practică în cazurile unor rezervoare, recipiente şi altor aparate tehnologice [220];

5) folosirea de inhibitori, în măsura în care aceştia sînt accesibili [2, 21, 142, 153, 169, 193, 194, 201 etc.], metoda respectivă de protecţie fiind de perspectivă;

6) adoptarea unor soluţii constructive speciale, care să permită evacuarea din sistem a hidrogenului atomar format; în acest scop, în interiorul aparatului (fig. 14) se poate prevedea o cămaşă de tablă, suficient de subţire, din oţel carbon necalmat, între aceasta şi peretele metalic de bază al structurii formîndu-se, astfel, un spaţiu (inelar sau neinelar) gol; hidrogenul atomar, care difuzează — prin căptuşeala interioară — în acest spaţiu gol, recombinîndu-se, va fi evacuat — ca hidrogen gazos — printr-un mijloc oarecare (supapă de siguranţă corespunzător sensibilă, exhaustor, ejector etc.);

7) adoptarea unor soluţii tehnologice (fig. 15, a) şi constructive (fig. 15, b şi c), mai mult sau mai puţin combinate, de protecţie antihidrogenare;

8) evitarea soluţiilor constructive cu buzunare, praguri, şicane, deversoare, compartimente etc. fără scurgere şi a fundurilor fără dispozitive (racorduri, dopuri, armături) de drenare, deoarece, în procesul exploatării, acestea pot facilita atacul hidrogenului, în urma acumulării unor depuneri cu caracter electrolitic.

Repararea la faţa locului a aparatelor tehnologice care au fost afectate de atacul hidrogenului este adeseori legată de depăşirea unor mari dificultăţi mecanotehnologice, iar în unele cazuri este chiar imposibilă, ceea ce face ca sisteme scumpe şi mari consumatoare de metal (coloane, rezervoare de mare capacitate, diferite recipiente, conducte etc.) să fie scoase din exploatare şi casate, provocîndu-se, astfel, mari prejudicii economiei naţionale. Lucrarea [194] prezintă o metodologie de recondiţionare, la faţa locului, a aparatelor cu exfolieri de metal conform căreia toate zonele de perete cu umflături se decupează, după care se procedează fie la sudarea cap la cap a unor petice, fie la sudarea de guri de vizitare sau racorduri şi bosaje oarbe, toate din acelaşi material cu cel al aparatului reparat. După aceasta, ca măsură suplimentară, se

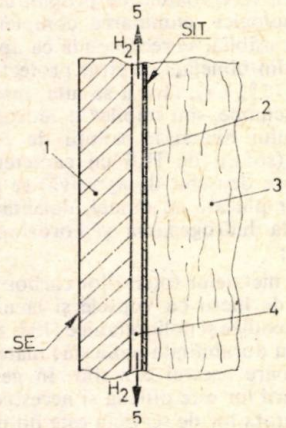


Fig. 14. Soluţie constructivă pentru combaterea atacului hidrogenului:

1 — peretele metalic care trebuie protejat antihidrogen; *2* — cămaşa de tablă subţire (liner-ul), sensibilă la (penetrabilă pentru) hidrogenul atomar; *3* — mediul tehnologic (agresiv); *4* — spaţiul liber, eventual parţial vacuumat; *5* — evacuarea (continuă sau periodică a) hidrogenului gazos.

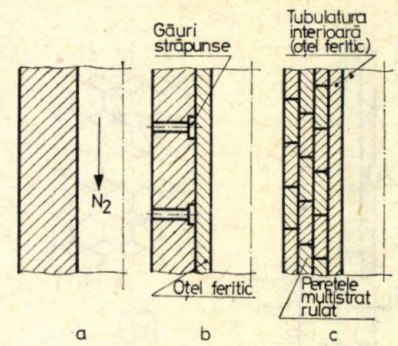


Fig. 15. Soluţii tehnologice *(a)* şi constructive *(b şi c)*, mai mult sau mai puţin combinate, de protecţie antihidrogenare:

a — circulaţia la perete a unui curent de gaz inert (azot); *b* — căptuşirea cu tubulatură interioară din oţel feritic şi practicarea de găuri străpunse în peretele de bază, protejat; *c* — peretele de bază multistrat, rulat din bandă — netedă sau profilată — pe suport tubular interior din oţel fertilic [150].

recomandă aplicarea pe întreaga SIT a unui strat protector de răşină epoxidică sau poliuretanică ori adoptarea soluţiei constructive de la punctul 6.

b. *Protecţia împotriva fracturării prin hidrogen*

Modalităţile enumerate anterior pentru protecţia metalului împotriva atacului prin hidrogen asigură, totodată, şi protecţia certă împotriva fracturării prin hidrogen, respectiv prin acţiune distructivă a hidrogenului sulfurat. Însă, măsurile speciale de prevenire a fisurării oţelurilor, în urma fracturării lor prin hidrogen, care se vor prezenta în continuare, nu garantează absenţa exfolierilor în medii de hidrogen. Dacă se are în vedere că, faţă de fisurare, blistering-ul este mult mai puţin periculos, atunci este evidentă valoarea pozitivă a următoarelor măsuri singulare de protecţie parţială împotriva fracturării prin hidrogen:

1) utilizarea oţelurilor cu caracteristici mecanice (σ_r, $\sigma_{0,2}$, H, σ_R) limitate, nu prea ridicate, care să asigure o tenacitate (plasticitate) maximă, asociată cu coborîrea corespunzătoare a nivelului maxim admisibil al eforturilor unitare de proiectare, respectiv de exploatare; conform recomandărilor NACE (S.U.A.), pentru confecţionarea componentelor destinate a lucra (sub sarcină) în condiţiile unei posibile fisurări a metalului prin H_2S, sînt indicate oţelurile cu HRC $\leqslant$ 22, respectiv cu $\sigma_{0,2} \leqslant 630$ MPa; Bates [17] recomandă $\sigma_{0,2} \leqslant 520$ MPa, iar Şreider şi colab. [194] propune o rezistenţă admisibilă $\sigma_a \leqslant 0,3\ \sigma_{0,2}$; de remarcat, însă, că, în condiţiile unor mari eforturi unitare reziduale (în MB, MA sau ZIT), ale prezenţei deformaţiilor exagerate şi ale unor puternice concentraţii de H_2S, recomandările anterioare nu imunizează oţelurile în discuţie (oţeluri carbon şi oţeluri slab aliate), faţă de pericolul fracturării prin hidrogen (mai ales în ZIT, unde, în urma sudării, pot apărea creşteri considerabile ale valorilor HB); aşadar, se impune eliminarea sau diminuarea nepericuloasă a efectelor predeformărilor la rece şi sudării, evitarea aplicării unor sarcini prea mari (strîngeri exagerate la montare sau în activitatea de întreţinere şi intervenţie, suprasolicitări de avarie etc.), scoaterea din circuitul exploatării repetate a unor componente care se dovedesc a fi afectate puternic de acţiunea necontrolată şi necontrolabilă a unor sarcini (seismice, din explozii etc.) de excepţie etc.;

2) utilizarea de oţeluri aliate cu stabilitate corespunzătoare, ridicată, la fisurarea prin fracturarea datorită hidrogenului, respectiv a hidrogenului sulfurat; Herzog [111] recomandă prioritate pentru unele oţeluri slab aliate, de tip Cr/Mo/Al (C < 0,13%; 2,2% Cr; 0,35% Mo; 0,35% Al; 0,10% V — după călirea la 950...1100°C şi revenirea la 650...675°C) şi de tip Cr/Mo/V (0,12% C; 2,4% Cr; 1,0% Mo; 0,5% V — după călire şi revenire la 750°C), care, totuşi, nu garantează — conform cu [135] — eliminarea pericolelor potenţiale de fracturare; cercetătorii japonezi [122] au elaborat oţeluri de înaltă rezistenţă (cu $\sigma_r \to 700$ MPa) fără nichel, însă cu aluminiu, acesta din urmă scăzînd puţin rezilienţa, dar îmbunătăţind considerabil stabilitatea la fisurarea prin H_2S;

3) aplicarea de tratamente termice, pentru eliminarea eforturilor unitare reziduale, tuturor componentelor în care acestea apar în procesele de execuţie (sudare. roluire, îndoire, netezire etc.); elementele din oţeluri carbon la care, în procesul fabricaţiei, s-au produs deformări la rece, trebuie să fie revenite la 620...650°C; oţelurile slab aliate şi cele mediu aliate, turnate sau presate, de asemenea trebuie fie revenite, fie călite sau normalizate şi revenite ulterior la 620°C, după sudarea şi prelucrarea prin deformare la rece, întreaga componentă urmînd să fie iarăşi revenită la 620°C; pentru obţinerea unei structuri omogene, eliminarea eforturilor unitare remanente şi limitarea durităţii materialului după sudare, reparare etc., elementele de aparatură care lucrează în medii de SO_2 se supun, neapărat, unei reveniri la 620°C, un tratament asemănător aplicîndu-se după fiecare deformare la rece, laminare (tragere), forjare, ambutisare etc.; utilizarea practică a ţevilor trase la rece, fără tratament termic de detensionare, se va evita; deci, printr-un tratament termic adecvat, multe aliaje feroase devin stabile la fisurarea prin fracturare, tratamentul respectiv incluzînd neapărat şi o recoacere de detensionare;

4) elaborarea unei corespunzătoare tehnologii de sudare; stabilitatea la fracturare a sudurilor aparatelor executate din oţeluri de înaltă rezistenţă creşte sensibil (fără, însă, a o depăşi pe cea a metalului de bază), dacă, înainte de sudare, se procedează la o preîncălzire de 100...150°C [122]; în orice caz, se recomandă ca tehnologia de sudare să asigure caracteristici mecanice inferioare în sudură, faţă de cele din MB; în condiţiile funcţionării în medii de H_2S cu caracter electrolitic apos, se interzice sudarea oţelurilor slab aliate cu electrozi austenitici, deoarece aceasta se soldează cu o catastrofic de rapidă fisurare a metalului; prin mijloacele moderne de examinare ale defectoscopiei nedistructive se va urmări ca, pe suprafaţa sudurii, să nu existe nici un fel de defecte, deoarece acestea dau puternice concentrări de eforturi unitare şi constituie amorse sigure de fisurare corosivă;

5) neutralizarea mediilor tehnologice, absenţa practică a fisurării oţelurilor, în urma fracturării datorite hidrogenului sulfurat, survenind pentru $pH \geqslant 9{,}5$ (soluţii bazice); de obicei, neutralizarea respectivă se poate face — cu discernămînt — prin adăugarea de amoniac sau de soluţie de hidroxid de sodiu;

6) utilizarea de aliaje stabile la fracturare, ca: aliaje de nichel de tip monel, inconel, hastelloy B şi C etc., aliaje speciale nichel-bor, aliaje cobalt-crom-wolfram de tip stellit ş.a.; numai că acestea fie sînt scumpe, fie sînt deficitare, rentabilizarea utilizării lor devenind posibilă numai ca straturi protectoare în execuţiile bimetalice;

7) utilizarea — pentru condiţiile de lucru foarte agresive (medii de H_2O + cloruri + H_2S + CO_2 + hidrocarburi) din instalaţiile de separare, la temperatură joasă, a gazelor naturale active, a — oţelurilor Cr/Ni/Mo/Ti de tip 10H17N13M3T şi 08H17N15M3T (conform GOST); în condiţiile menţionate, oţelurile austenitice Cr/Ni/Ti de tip 18—10 sînt cu totul contraindicate;

8) nichelarea electrolitică sau chimică, cu un strat superficial avînd grosimea de cel puţin 0,125 mm, aceasta recomandîndu-se în special pentru componentele de dimensiuni mici (armături, anumite dispozitive etc.);

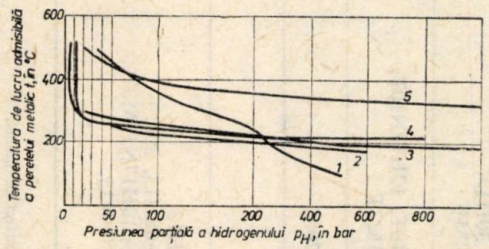


Fig. 16. Graficul comparativ al unor curbe privind stabilitatea oţelurilor carbon faţă de coroziunea prin hidrogen [4].

Curba	1	2	3	4	5
Sursa	[24]	[4]	[33]	[154]	[152]

Observaţie. Domeniul comportării fără pericole, din punctul de vedere al coroziunii prin hidrogen, este cel al punctelor (t, p_H) de sub curba dată.

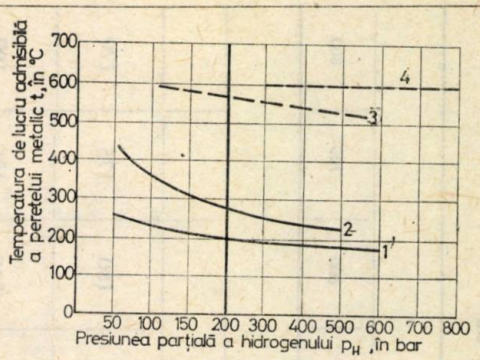


Fig. 17. Curbele de stabilitate, faţă de coroziunea prin hidrogen, pentru cîteva mărci (conform GOST) de oţeluri [194].

Curba	1	2	3	4
Oţelul de tip	20 (carbon)	30HMA	15H5M	12H18N10T20H3

Notă. Observaţia de la figura 16 rămîne valabilă.

9) prevederea, la proiectare, a unor adaosuri de grosime, aceasta pentru compensarea efectelor distructive ale coroziunii, în general.

Întrucît, fiecare în parte, măsurile tehnice enumerate nu asigură o protecţie completă împotriva fracturării prin hidrogen, se recomandă ca, în practică, să se apeleze şi de această dată la soluţii de protecţie combinate.

c. *Protecţia împotriva coroziunii prin hidrogen*

Pentru a se preciza limitele nepericuloase ale temperaturii peretelui metalic t şi cele ale presiunii parţiale a hidrogenului p_H, din punctul de vedere al utilizării corecte a oţelurilor de construcţie în medii tehnologice cu hidrogen, pot fi luate în consideraţie rezultatele cercetărilor efectuate de către Nelson [154], studiile [4, 47, 65, 180], finalizate la VNIINEFTEHIM şi alte lucrări valoroase [23, 39, 42, 55, 103—106, 108, 120, 127, 128, 132, 145—147, 193, 194, 196, 221 etc.].

Rezultatele generalizate ale cercetărilor [4, 24, 152, 154, 162] referitoare la limitele de utilizare a oţelurilor carbon, pentru diferite valori ale mărimilor t şi p_H, fără primejdia apariţiei coroziunii prin hidrogen, sînt prezentate comparativ în figura 16. Pentru cîteva mărci industriale de oţeluri, curbele de stabilitate faţă de coroziunea prin hidrogen sint date în figura 17, iar durata de serviciu după care survine coroziunea prin hidrogen rezultă din nomograma prezentată în figura 18. Pentru două tipuri de oţeluri bistrat sovietice, curba corespunzătoare de stabilitate este indicată în figura 19, unde ea se compară cu cea a oţelurilor carbon.

În plus, faţă de cele rezultate din figurile 16—19, la alegerea oţelurilor se vor mai avea în vedere următoarele [194]:

1) în instalaţiile de dehidrogenare cu $t \leqslant 570$°C şi $p_H \leqslant 60$ bar, pentru oţeluri, cerinţele principale sînt rezistenţă mecanică la temperaturi ridicate, termostabilitate şi stabilitate la coroziunea prin hidrogen, din care motiv se preferă oţelurile cu 1,5...2,0% Cr, max. 1,0% Mo, max. 1,5% Si şi carbon puţin;

2) în instalaţiile tehnologice care lucrează la temperaturi relativ joase (circa 300°C) şi $pH \leqslant 300...700$ bar, foarte importantă fiind rezistenţa la coroziunea prin hidrogen, se preferă oţelurile cu 2,3...2,8% Cr care, uneori, conţin de asemenea molibden şi vanadiu, conţinutul lor redus de carbon asigurîndu-le o sudabilitate bună; în cazul componentelor forjate mari, oţelurile respective mai conţin max. 0,8% Ni, care le sporeşte călibilitatea naturală;

3) în situaţiile de mare răspundere, cînd, simultan, componentele instalaţiilor tehnologice trebuie să fie rezistente la temperaturi ridicate ($t \leqslant 500...520$°C şi $pH \leqslant 700$ bar) şi stabile la coroziunea prin hidrogen, se preferă utilizarea oţelurilor cu 3,0% Cr şi chiar cu 6% Cr, aliate cu molibden, vanadiu şi wolfram (oţeluri de tip 20H3MVF, a căror stabilitate la acţiunea hidrogenului se poate spori şi mai mult, dacă conţinutul de Mo se ridică pînă la 0,8%); de altfel, oţelurile

Tabelul 9

TEMPERATURA LIMITĂ ADMISIBILĂ A PERETELUI METALIC PRIVIND UTILIZAREA NEPERICULOASĂ A OȚELURILOR DE CONSTRUCȚIE ÎN MEDII TEHNOLOGICE CU HIDROGEN [194]

Marca oțelului (conform GOST)	Presiunea parțială a hidrogenului, bar												
	1,0	16	25	50	100	150	200	300	400	500	600	700	800
Oțeluri monostrat													
Oțeluri carbon obișnuite de tip St 3	260	250	240	225	Utilizarea nu se recomandă								
Oțeluri carbon de calitate de tip 05, 08, 10, 20, 25; oțeluri de tip 15K, 20K, 22K, 14GS, 16GS(3N), 09G2S(M), 10G2S1(MK)	—	290	280	260	230	218	210	200	190	185	180	175	170
Oțeluri de tip 30HMA, 12MH, 12HM, 12H1MF	—	475	450	400	345	310	290	250	235	220	205	195	190
Oțeluri de tip 12H2MFSR, 15H1M1F	600	—	—	—	380	330	325	325	310	300	290	280	280
Oțeluri de tip 12H2MFB, 25H2M1F, 22H3M	600	—	—	—	550	410	400	400	400	400	400	400	400
Oțeluri de tip 18H3MV, 20H3MVF*	—	—	—	—	—	—	—	480	—	—	—	400	—
Oțeluri de tip 15H5M, 15H5VF	—	—	—	—	590	580	570	550	540	525	515	—	—
Oțeluri de tip H8, 15H8VF, H9M, 08H13, 10H13, 20H13, 30H13, 15H12V2MF, 15H12VNMF	—	—	—	—	—	—	—	565**	—	—	—	—	600
Oțeluri de tip 08H18N10T, 12H18N10T, 12H18N12T, 08H17N13M2T	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600
Oțeluri de tip 20H25N20S2	—	—	—	—	800	—	—	—	—	—	—	—	—
Oțeluri bistrat													
Bimetale de tip 20+08H13, 20+12H18N10T, 20K+08H13, 20K++10H17N13M2T, 20K+10H17N13M3T, 12MH+08H13, 16GS+08H13, 16GS+12H18N10T	—	—	530	480	—	—	430	—	—	420	—	—	—

* 510°C la 700 bar.
** Numai pentru primele trei mărci de oțeluri.

Notă. Conform standardului GOST (U.R.S.S.), simbolurile literale din marca oțelurilor aliate au următoarea semnificație: N — nichel; H — crom; K — cobalt; S — siliciu; V — wolfram; F — vanadiu; R — bor; M — molibden; G — mangan; D — cupru; P — fosfor; T — titan, Iu — aluminiu; Ț — zirconiu.

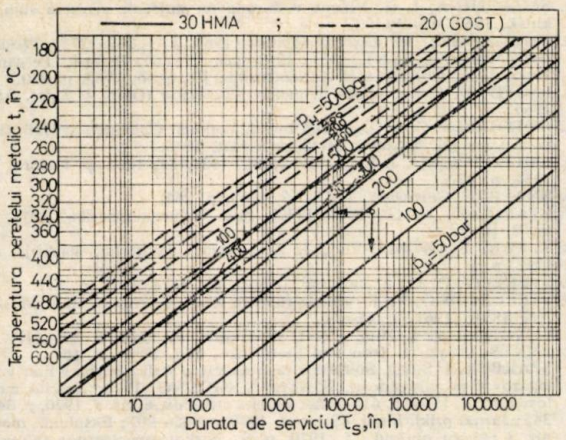


Fig. 18. Nomograma pentru determinarea duratei de serviciu după care se manifestă coroziunea prin hidrogen [4].

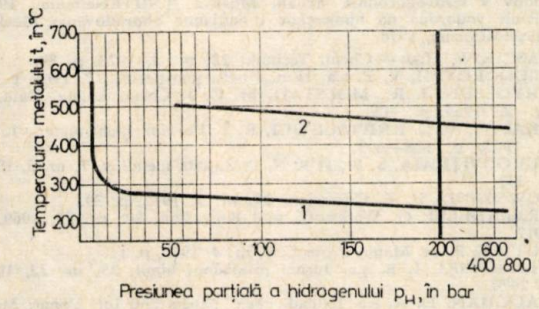


Fig. 19. Graficul comparativ al curbelor privind stabilitatea, față de coroziunea prin hidrogen, a oțelului carbon (curba 1 — după Nelson) și a bimetalelor sovietice de tip 20 + OH13 și 20 + H18N10T, respectiv 20K + 08H13 și St 3 + 12H18N10T (curba 2) [4].

Notă. Observația de la figura 16 rămîne valabilă.

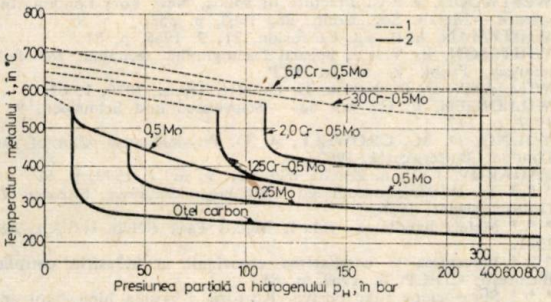


Fig. 20. Curbele de stabilitate, față de coroziunea prin hidrogen, construite de Nelson [154]:

1 — decarburare superficială; *2* — coroziune prin hidrogena.

Notă. Observația de la figura 16 rămîne valabilă.

Cr/Mo se utilizează prioritar în toate țările, atunci cînd se impune o rezistență corespunzătoare la coroziunea prin hidrogen, experiențele industriale efectuate de Nelson [154] consacrîndu-le ca atare (fig. 20);

4) pentru componentele care lucrează la $t \geqslant 520°C$ și $p_H \geqslant 700$ bar, cele mai folosite sînt oțelurile cu circa 0,1% C și 11...13% Cr, care, foarte des, mai conțin și molibden, wolfram, vanadiu etc.; oțelurile cu 17% Cr nu sînt prea potrivite, deoarece nu prezintă refractaritate suficientă;

5) în condițiile de lucru cele mai grele sau chiar extreme, se folosesc, cu precădere, oțelurile austenitice Cr/Ni/Ti sau Cr/Ni/Nb, cu $C \leqslant 0,03\%$, cele cu niobiu prezentînd o mai redusă sensibilitate la coroziunea intercristalină;

6) oțelurile cu structură martensitică sînt cele mai puțin stabile față de coroziunea prin hidrogen; practic, structura martensitică se poate obține în ZIT, dacă sudarea nu este urmată de un tratament termic corespunzător;

7) unele adaosuri sau impurități (cantități neînsemnate de sulfuri, arsen, stibiu ș.a.), prezente în oțel, diminuează sensibil stabilitatea la coroziunea prin hidrogen.

Totodată, se va ține seama că:

— într-o serie de cazuri practice, hidrogenarea și fragilizarea prin hidrogen pot fi provocate și stimulate de imperfecțiunile sau particularitățile regimului de exploatare (condensarea vaporilor de apă, injectarea de abur, formarea picăturilor de apă etc.), care pot facilita condiții fizico-chimice de formare a electroliților cu caracter agresiv;

— de regulă, sistemele constructive termoizolante (fig. 13, j) ale conductelor și aparatelor tehnologice exclud posibilitatea condensării apei și, deci, formarea de medii agresive care să provoace hidrogenarea și, implicit, coroziunea prin hidrogen; în sezonul rece, însă, în condiții determinate, sistemele respective pot genera efecte inverse, primejdioase;

— condițiile de fisurare prin hidrogen pot apărea nu numai în timpul exploatării tehnologice, ci și în perioadele de oprire, reparare și pornire;

— hidrogenarea metalului, din diferite motive mecanotehnologice, în procesul confecționării elementelor și aparatelor, se poate „remedia" printr-un corespunzător tratament termic (încălzire, îmbătrînire) de dehidrogenare; acesta, însă, nu este suficient de sigur și nici nu exclude necesitatea prevenirii proceselor de hidrogenare distructivă;

— oțelurile cu structură austenitică, de tip Cr/Ni, nu sînt perfect imune la fragilizarea prin hidrogen [139, 211];

— în prezent, există metode practice, nedistructive, de depistare și preevaluare a pericolelor de hidrogenare și a efectelor acesteia din urmă [27, 138, 193, 194, etc.].

Dacă, pentru condiții de exploatare determinate, marca de oțel s-a ales corect, fiind astfel exclusă coroziunea prin hidrogen, atunci calculul componentelor de instalații care lucrează în medii tehnologice cu hidrogen, la presiuni și tempraturi ridicate, se poate efectua cu datele privind termorezistența și mecanorefractaritatea în aer ale oțelului respectiv.

Temperatura limită admisibilă a metalului, de care se va ține seamă la alegerea corespunzătoare, corectă și utilizarea nepericuloasă a oțelurilor de construcție în medii tehnologice cu hidrogen, la temperaturi ridicate și presiuni înalte, este cea dată în tabelul 9.

Bibliografie

101. GLIKMAN, L. A. ș.a. Fiz-him. meh. mater., **8**, nr. *3*, 1972, p. 71.
102. GOLOVANENKO, S. A. ș.a. Probl. procinosti, nr. *10 (112)*, 1978, p. 57.
103. GORMAN, J. K., NARDELLA. W. R. Vacuum, **12**, nr. *1*, 1962, p. 19.
104. GRABOVEȚKI, A. P. Vest. Mașinostr., **45**, nr. *11*, 1965, p. 61.
105. GRAVILLE, B. A. Brit. Weld. J., **15**, nr. 4, 1968, p. 191.
106. GREKOV, I. N. ș.a. Fiz-Him. Mehan. Mater., **3**, nr. *4*, 1967, p. 478.
107. GRIGORIEV, V. P., EKILIK V. V. Zașcita metallov, **4**, nr. 5, 1968, p. 582.
108. GUTZEIT, J., THYGESON, J. R. Corrosion, **23**, nr. *10*, 1967, p. 318.
109. HANSFORD, J. H. Australian Corr. Engng., **16**, nr. 9, 1972, p. 19.
110. HARRIES, D. R., BROOMFIELD G. H. J. Nucl. Mater., **9**, nr. *3*, 1963, p. 327.
111. HERZOG, E. Rev. Metallurgie, **55**, nr. *2*, 1958, p. 123.
112. HINOTANI, S. ș.a. Tetsu to hagane — J. Iron and Steel Inst. Jap., **64**, nr. 7, 1978, p. 899.
113. HUDGINS, C. M. ș.a. Corrosion, **22**, nr. *8*, 1966, p. 238.
114. HUDSON, R. M. ș.a. Corrosion, **24**, nr. *7*, 1968, p. 189; Corrosion Sci., **10**, nr. 3, 1970, p. 121.
115. IABLONSKI, I. S. Zavodsk. Labor., **42**, nr. *10*, 1976, p. 1244.
116. IKEDA, A. ș.a. Hydrogen in metals, Proc. 2nd Int. Congr., Paris, 6—10 June, 1977. Paris, Pergamon Press, vol. 6, 1977, 4A7.
117. IPATIEV, V. V. ș.a. Jurnal prikl. himii, **31**, nr. *12*, 1958, p. 1891.
118. JÜRGENS, V., RUGE, J. Schw. und Schn., **23**, nr. *3*, 1971, p. 87.
119. KARPENKO, G. V., ș.a. Vlianie vodoroda na svoistva stali, Moskva, Metallurghia, 1962; L'Hydrogène dans les métaux, Congr. Int., Paris. 29 mai/2 juin 1972. Paris, Science et Industrie, 1972, p. 355; Fiz-Him. Mehan. Mater., **9**, nr. *4*, 1973, p. 6.
120. KAVTARADZE, N. N. JFH, XXXII, nr. *5*, 1958, p. 1055.
121. KAZINCZY, F. de. JISI, **177**, 1954, p. *85*.
122. KIHARA, H. VII Int. Petroleum Congr., Mexico, 1967, p. 11.
123. KIKUTA, Y. ș.a. L'Hydrogène dans les métaux, Congr. Int., Paris. 29mai/2 juin 1972. Paris, Science et Industrie, 1972, p. 144; L'Hydrogène dans les métaux, Congr. Int., Paris. 29 mai/2 juin 1972. Paris, Science et Industrie, 1972, p. 293.
124. KIM, C. D. ș.a. Corrosion, **24**, nr. *10*, 1968, p. 313.
125. KLINOV, I. I. Korrozia himiceskoi apparaturî i korrozionnostoikie materialî, Moskva Mașghiz, 1960.
126. KOLACEV, B. A. Vodorodnaia hrupkost țvetnîh metallov, Moskva, Metallurghia, 1966.
127. KOLGATIN, N. N. Him. i neft, mașinostr., nr. *5*, 1966, p. 12.

128. KORCIAGHIN, A. P. ş.a. Him. i neft. maşinostr., nr. 7, 1968, p. 44; Vopr. procinosti sosudov visok. davlenia, Irkutsk, **1**, 1969, p. 228; Him. i neft. maşinostr., nr. **10**, 1973, p. 40.
129. KOTTERILL, P. Vodorodnaia hrupkost metallov, Moskva, Metallurgizdat, 1963.
130. KOZLOV, R. A. Svarocinoe proizvodstvo, **39**, nr. *11*, 1969 p. 6.
131. KRAHL, A. Schw. und Schn., **22**, nr. *1*, 1970, p. 25.
132. KUDRIAVŢEV, V. N. ş.a. Zavodsk. Labor., **34**, nr. *2*, 1968, p. 196.
133. LEHNERT, W. Neue Hütte, **10**, nr. *2*, 1965, p. 96 şi nr. 3, p. 166.
134. LOGAN, H. L., YOLKEN, H. T. Extend. abstr. papers 2nd Int. Congr. Metall Corrosion, New York City, 1963 — Houston (Texas, U.S.A.), Nat. Assoc. Corros. Engrs, 1963, p. 40.
135. LORENZ, K., MEDOWAR, G. Erdöl und Kohle, nr.*12*, 1964, p. 1015.
136. MAHIN, E. G. Proc. Indiana Acad. Sci., **37**, 1927. p. 272.
137. MAKSIMOV, P. K. ş.a. Him. i neft. maşinostr., nr. *11*, 1970, p. 25.
138. MARADUDIN, A. P. Mater. Protection, **4**, nr. *12*, 1965, p. 45.
139. MATSUSHIMA, I. ş.a. Corrosion, **22**, nr. *1* 1966, p. 23.
140. Mc BREEN, J., GENSHAW, M. A. Proc. Conf. Fund. Aspects Stress Corrosion Cracking, Ohio State Univ. Dept. Metall. Engng. Houston—Texas, 1969, p. 31 şi 62.
141. MILLION, A., MILLION, C. Hidrogenul în oţeluri şi în îmbinări sudate, Bucureşti, Editura Academiei R. S. România, 1968.
142. MINDIUK, A. K. ş.a. Fiz-him. meh. mater., **2**, nr. *4*, 1966, p. 441.
143. MIYOSHI, E. ş.a. Trans. ASME, **B 98**, nr. *4*, 1976, p. 1221.
144. MOISIO, T. Metal Constr. and British Welding J, **4**, nr *21*. 1972, p. 3.
145. MOORE, K. L., BIRD, D. B. Hydroc. Process., **44**, nr. *5*, 1965, p. 179; Oil and Gas J., **63**, nr. *23*, 1965, p. 138.
146. MOROZ, L. S., ş.a. Vodorodnaia hrupkost metallov, Moskva, Metallurghia, 1967; Him. i neft. maşinostr., nr. *6*, 1968, p. 17; Fiz.-him. meh. mater. 1, nr. 6, 1965, p. 717.
147. MOROZOV, N. JFH, **VI**, nr *5*, 1935, p. 561.
148. MOROZOV, A.I. Vodorod i azot v stali, Moskva, Metallurghia, 1968.
149. MOTT, N. F., JONES, H. The theory of the properties of metals and alloys, London, Oxford Univ. Press, 1958.
150. ISSLER L., LEMPP W. Schadenskunde. Univ. Stuttgart — MPA, Stuttgart, 1974, p. 163.
151. MURRAY, A. M., TIMMERHAUS K.D. Adv. Cryogen. Eng., vol. 22, New York. London, **22**, 1977, p. 182.
152. NAUMANN, F. K. Stahl und Eisen, **57**, nr. *32*. 1937; Stahl und Eisen, **58**, nr. *44*, 1938, p. 1239.
153. NEGREEV, V. F. ş.a. Inghibitorî korrozii v borbe s navodorojivaniem stali v sisteme jidkie uglevodorodî-vodnîe rastvorî, Baku, AN AzSSR, 1968.
154. NELSON, G. A. Werkstoffe und Korrosion, **14**, nr. *2*, 1963, p. 65; Hydroc. Process., **44**, nr. *5*, 1965, p. 185; Hydroc. Process., **45**, nr. *5*, 1966, p. 201.
155. NELSON, H. G. ş.a. Met. Trans., **2**, 1971, p. 953.
156. NEUMAIER, B. W., SCHILLMOLLER, C. M. Petroleum Refiner, **36**, *9*, 1957, 319—326.
157. NIKOLAEV, A. F., FROLOV, V. V. Izv. Vîsş, uceb. zav. Maşinoştroenie, *9*, 1978, 122—126.
158. NISIMURA, S. ş.a. J. Japan Weld. Soc., **32**, nr. *6*, 1963, 468—498.
159. OHNISHI, K. Trans. Jap. Inst. Metals, **12**, *5*, 1971, 329—336.
160. ORUDJEVA, N. I. ş.a. Zaşcita metallov, **9**, *5*. 1973, 600—603.
161. PAVEL, A. Materiale şi rezistenţe admisibile folosite în construcţia de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare şi petrochimică, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1967, 50—55; Elemente de inginerie mecanică şi întreţinerea utilajelor tehnologice petrochimice, vol. I şi II, facicula 2 şi 4, Ploieşti, Institutul de petrol şi gaze, 1976, 379—381; Elemente de inginerie mecanică pentru petrochimie, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1981.
162. PERMINOV, P. S. Korrozia i borba s nei, **2**, nr. 1. 1936.
163. PHELPS, E. H. VII. Int. Petroleum Congr., Mexico, 1967, p. 33.
164. PINARD-LEGRY G. ş.a. Corrosion Trait., Protec., Finit., 1969, **17**, nr. 1 p. 7
165. POLLMAN, S. Werkstoffe und Korrosion, **22**, nr. 1, 1971, p. 8.
166. POPA, M. V. Petrol şi Gaze, **25**, nr. 2, şi 3, 1974, p. 99—103 şi 148 — 152; Rev. Chimie, **27**, nr. 10, 1976, p. 879.
167. POVOLOŢKI, D. I., MOROZOV, A. N. Vodorod i flokenî v stali, Moskva, Metallurgizdat, 1959.
168. QUARANTA, C. U. ş.a. Comptes Rendus, **260**, nr. 26, 1965, p. 6887.
169. RADOVICI, O., POPA M. V. Rev. Chimie, **26**, nr. 8, 1975, p. 672; Rev. Chimie, **27**, nr. *1*, 1976, p. 49.
170. REUTER, M. Techn. Überwach., **15**, nr. 1, 1974, p. *10*.
171. RIABOV, R. A., GHELD, P. V. Vodorod v metallah i splavah, Moskva, Metallurghia, 1974.
172. RICHARDSON, O. W. ş.a. Philos. Mag., **7**, 1904, p. 266; Philos. Mag., **8**, 1904, p. 1.
173. ROZENFELD, I. L. ş.a. Zaşcita metallov, **3**, nr. 2, 1967, p. 171.
174. SAHAROV, A. V. ş.a. Fiz-Him. Mehan. Mater., **12**, nr. *2*, 1976, p. 38—41.
175. SCHWAAB, P. ş.a. Werkstoffe und Korrosion, **16**, nr. *10*, 1965, p. 844.
176. SHREIR, L. L. Werkstoffe und Korrosion, 1970, **21**, nr. *8* 1970, p. 613.
177. SIDORIN, E. P. ş.a. Uci. zap. MGZPI im. N.K. Krupskoi, Moskva, **29**, 1971, p. 31.
178. SIEVERTS, A., HAGENACKER, J. Berichte Dtsch. Chem. Ges., 1909, **42**, p. 338; Z. Phys. Chem., **77**, 1911, p. 591.
179. SKEI, P. Corrosion, **9**, nr. *1*, 1953, p. 163.
180. SKOP, L. S. ş.a. Jurnal prikl. himii, 1958, **31**, nr. *12*, p. 1894.
181. SMIAGHINA, I. G. Vlianie vodoroda na slujebnie svoistva stali, Irkutsk, 1963, 47—59.
182. SMIALOVSKI, M. Zaşcita metallov, 1967, **3**, *3*, 267—277; Wodorw stali, Warszawa, WNT, 1961; Hydrogen in steel, Oxford, Pergamon Press, 1962; Corrosion et Anticorrosion, **13**, nr. *6*, 1965, p. 270.
183. SMITH, D. P. ş.a. Gases in metals, Cleveland (Ohio, U.S.A.), ASM, 1953.
184. SMITHELLS, C. J. Gases and metal, London, Chapman a. Hall, 1937; Gazî i metalli, Moskva, Metallurghizdat, 1940.
185. SMITTENBERG, J. Rec. trav. chim., 1934, **53**, 1065 şi Nature, **133**, 1934, p. 872.
186. SNAPE, E. Corrosion, **24**, nr. *9*, 1968, p. 261.
187. STARCIAK, V. G., KUSLIŢKI, A.B. Teploenerghetika, 1971, **18**, nr. 2, p. 56.
188. STAUB, F., BUBLINSKI, J. Zesz, nauk. Politechn, slaskiej, *130*, 1965, p. 3.
189. STEKLOV, O. I. ş.a. Zavodsk. Labor., **43**, nr. *2*, 1977, p. 241.
190. STEPURENKO, V. T. Vlianie rabocih sred na svoistva stali, Moskva, AN SSSR, 1961, *1*, 45—50.
191. SUVORIN, V. I. Him. i neft. maşinostr., *3*, 1976, p. 39—41.
192. SYKES, C. ş.a. J. Iron and Steel Inst., **156**, 1947, p. 155.
193. ŞPARBER, I. S. ş.a. Sulfidnoe rastreskivanie stali i borba s nim v neftegazovoi promîşlennosti, Moskva, VNIIOENG, 1970; Zaşcita metallov, 5, nr. *6*, 1969, p. 618—622; Zaşcita metallov, **6**, nr. *3*, 1970, p. 343—345; Jurnal prikl. himii, **43**, nr. *4*, 1970, p. 905—907; Ekspluat., moderniz. i remont oborud., *5*, 1970, p. *9*; Nizkotemperaturnoe serovodorodnoe razruşenie stali pri pererabotke nefti i puti zaşciti, Moskva, ŢNIITENeftehim, 1974; Zaşcita metallov, **3**, nr. *1*, 1967, p. 73. Him. i neft. maşinostr., *8*, 1970, p. 18—19.
194. ŞREIBER, G. K. ş.a. Korrozia i zaşcita v neftedobîvaiuşcei promîşlennosti, Moskva, VNIIOENG, *5*, 1968, p. 5; Him. i neft. maşinostr,. *9*, 1965, p. 28; Borba s vodorodnîm razruşeniem oborudovania neftezavodov v serovodorodnîh sredah, Moskva, ŢNIITENeftehim, 1968; Vlianie vodoroda na himiceskoe i neftianoe oborudovanie, Moskva, Maşinostroenie, 1976.
195. TASCHOW, H.-J. — Chem. Technik, **22**, nr. *2*, 1970, p. 88.
196. TEODOROVICI, V. P. ş.a. Him. i neft. maşinostr., *12*, 1966, p. 21.
197. THYGESON, J. R., MOLSTAD, M. C. J. Chem. Engng. Data, **9**, nr. *2*, 1964, p. 309.
198. TKACEV, V. I., KRIPIACEVICI, R. I. Fiz-him. meh. mater., **1**, nr. *6*, 1965, p. 688—693.
199. TURGOVIŢKAIA, S. B., JUK N. P. Zaşcita metallov, **7**, nr. *3*, 1971, p. 332.
200. TOWNSEND, H. E. Corrosion, **28**, nr. *2*, 1972, p. 39.
201. TRABANELLI, G. Werkstoffe und Korrosion, **20**, nr. *12*, 1969, p. 1012.
202. TUTTLE, R. H. Mater. Protect., 9, nr. *4*, 1970, p. 11.
203. ULANOVSKI, I. B. ş.a. Jurnal prikladnoi himii, 35, nr. *12*, 1962, p. 2674.
204. VAUGHAN, D. A. ş.a. Extend. abstr. papers 2nd Int. Congr. Metal Corrosion, New York City, 1963 — Houston (Texas, U.S.A.), Nat. Assoc. Corros. Engrs., 1963, 95—96; Corrosion, **19**, nr. *9*, 1963, p. 315, 325; Metals Engng. Quart., 1965, **5**, *3*, 39—43.
205. VRABLE, J. B. Mater. Protect., **11**, nr. 2, 1972, p. 23.
206. WARREN, D., BECKMAN G. Corrosion, **13**, nr. *10*, 1957, p. 631.
207. WATKINSON, F. Welding J., **48**, nr. *9*, 1969, 417s—418s.
208. WEBB, D., ATKINSON, C. — Int. J. Engng. Sci., **7**, nr. *6*, 1969, p. 525.
209. WEIBULL, I. Adv. Aeronaut. Sci., Oxford, Pergamon Press, **3**, 1962, p. 335.
210. WESTWOOD, A.R.C. Fracture of solids, New York-London, Interscience — Metall. Soc. Conf., **20**, 1963, p. 553.
211. WHITEMAN, M.B. ş.a. Corrosion, **21**, *2*, 1965, p. 53.
212. WHITESON, B. V. ş.a. Special fractographic technique for failure analysis, Probl. 2, ASTM STP.
213. WILLIAMS, D. P., Nelson, H. G. Met. Trans., 1970, **1**, 63.
214. WILLINGEN, P. C., van der — Schweissen und Schneiden, **9**, **12**, 1957, p. 517.
215. YOUNG, D. M., CROWELL, A. D. Physical adsorption of gases, London, Butterworths, 1962.
216. ZAHAROV, I.V. ş.a. Zaşcita metallov, **9**, nr. *1*, 1973, p. 61
217. * * * Tr. IV Mejdunarodnogo neftianogo kongressa, Moskva, VIII, Gostoptehizdat, 1956.
218. * * * Metals handbook, vol. I, Metals Park (Ohio, U.S.A.), ASM, 1961.
219. * * * Prevenirea şi combaterea coroziunii în industria petrolieră, Bucureşti, CDICP, **4**, 1969, p. 81.
220. * * * Spravocinoe rukovodstvo. Korrozia i zaşcita himiceskoi apparaturî, Ciast 1 — Neftepererabatîvaiuşciaia promîşlennost. IX, Leningrad, Himia.
221. * * * Prospect: Thyssen Rohrenwerke AG Düsseldorf.
222. AUCOUTURIER M. Hydrogen Metals, Proc, 2nd Int. Congr., Paris, 1977, Vol. 1, Oxford e.a., 1978, M4/1—9.
223. IKEDA, A., TERASAKI, F. Aţureku ghidziuţu — Pressure Eng., 16, nr. *5*, 1978, p. 240 (J).
224. JONAS, O. Adv. Res. Strength and Fract. Mater. 4th Int. Conf. Fract., Waterloo, 1977, New York e.a., 1978, 269.
225. TALBOT-BESNARD S. Rev. techn. APAVE, **60**, nr. *205*, 1979, p. 67.

scurte comunicări

ALEXANDRU GHEORGHE MATEESCU, CLARIDA DOBOŞ, şi ELENA COMĂNESCU

Influenţa acidului fosforic din electrolitul de formare asupra performanţelor electrozilor pozitivi ai acumulatoarelor plumb—acid

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că un factor important care descrie trăsăturile structurale ale unui electrod poros îl constituie porozitatea *P*, definită ca volumul total al porilor raportat la volumul total al oxidului de plumb din placa pozitivă. Calculul diametrului porilor şi al porozităţii este în general bazat pe presupunerea că porii formează un sistem de cilindri paraleli, perpendiculari pe suprafaţă. În acest caz lungimea porilor ar fi uniformă şi egală cu grosimea electrodului; astfel de pori ar asigura calea cea mai scurtă pentru migrarea ionilor. În realitate, porii nu sînt drepţi, paraleli şi perpendiculari pe suprafaţă, fiind constituiţi într-un model complex de interconexiuni capilare unite la întîmplare, de diferite lungimi şi diametre [2—4].

În literatură [5] se arată că introducerea acidului fosforic şi a altor substanţe în masa activă a electrozilor pozitivi duce la o îmbunătăţire considerabilă a caracteristicilor de descărcare, în prima perioadă de exploatare a acumulatorului. De asemenea, se arată [6] că adăugarea H_3PO_4 în electrolitul acumulatoarelor plumb-acid sulfuric reduce sulfatarea masei active, scade viteza de desprindere a acesteia de pe suprafaţa electrodului şi reduce viteza de coroziune a grătarului. Efectul H_3PO_4 pe electrozi de PbO_2 a fost examinat prin voltametrie ciclică [7] şi prin analiză chimică [8]. În această lucrare se arată modul în care adaosul de acid fosforic influenţează porozitatea masei active şi formarea electrozilor (transformarea speciilor chimice PbO şi Pb iniţial prezente în masa activă în PbO_2 prin electroliză în soluţii de acid sulfuric).

Partea experimentală

S-au folosit electrozi şi o tehnică de lucru ca cea prezentată în lucrarea [1]. Pentru determinarea numărului de pori pe unitatea de suprafaţă s-a utilizat modelul matematic al lui Takahashi şi Nagayama [9]. În electrolitul pentru formarea electrozilor (soluţie de acid sulfuric cu densitatea de 1,089 g/cm³, la 25°C) s-au adăugat cantităţi de 0,1; 0,2, 0,4, şi 0,5% (în volume) de acid fosforic. S-a lucrat cu acid ortofosforic Merck, cu concentraţia de 85%.

Pentru formarea electrozilor s-au utilizat cuve de poliester armat cu fibre de sticlă, iar ghidajele pentru plăci au fost confecţionate din răşină polisulfonică. Timpul de formare a fost de 22 h, cu o densitate de curent de 1,3 A/dm². Pentru realizarea curenţilor de încărcare, tensiunea maximă a sursei a fost de 270 V. S-a folosit un lot de electrozi cu dimensiunile de 13,4 × ×14,2 cm.

Pentru determinarea componentelor chimice prezente în masa activă obţinută pe electrozii pozitivi în urma formării, s-a efectuat analiza chimică completă.

Tabelul 1

PREZENTAREA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR EXPERIMENTALE PRIVIND NUMĂRUL DE PORI PE UNITATEA DE SUPRAFAŢĂ ŞI SUPRAFAŢA REALĂ A PORILOR, ÎN CAZURILE: 1—probelor de control; 2—probelor cu adaos de acid fosforic în electrolitul de formare; 3—probelor cu adaos de sulfat de aluminiu în pastă pozitivă.

Parametrul	Proba de control	Adaos de H_3PO_4 în electrolit, %				Adaos $Al_2(SO_4)\cdot 18\ H_2O$ în pastă, %		
		0,1	0,2	0,4	0,5	0.5	1	3
Porozitatea	0,492	0,625	0,687	0,607	0,589	0,503	0,585	0,598
Suprafaţa porilor * s_p, m²/g	1,22	1,53	1,68	1,49	1,44	1,24	1,43	1,46
Numărul porilor pe cm², $N\times10^8$	1,12	1,42	1,56	1,38	1,34	1,15	1,33	1,36

* În calculul suprafeţei porilor nu s-a luat în considerare sinuozitatea acestora.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt prezentate comparativ rezultatele determinărilor de porozitate în proba de control şi în probele cu adaos de $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ în pastă, cît şi în cele cu adaos de acid fosforic în electrolitul de formare.

Pornind de la relaţia:

$$P = N\pi r^2 \qquad (1)$$

unde:

P este porozitatea;

N — numărul de pori pe unitatea de suprafaţă;

r — raza medie a porilor;

şi cunoscînd din determinări experimentale valoarea lui P, se poate determina N în cazul diferitelor adaosuri.

În determinarea numărului de pori s-a pornit de la presupunerea întărită de concluziile din lucrările [1, 10] că majoritatea porilor din electrozii pozitivi ai acumulatoarelor au diametre cuprinse între 0,5 şi 1 μm. S-a luat în calcul o rază medie de 0,375 μm.

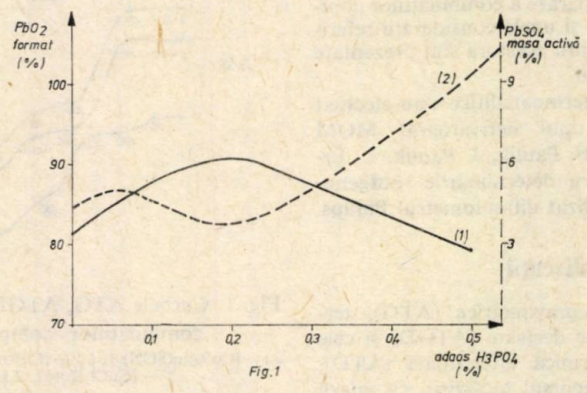


Fig. 1. Dependenţa cantităţii de PbO_2 (curba 1) şi $PbSO_4$ (curba 2) care se formează în masa activă pozitivă în electrolit conţinînd H_3PO_4.

Ing. ALEXANDRU GH. MATEESCU, ing. CLARIDA DOBOŞ şi ing. ELENA COMĂNESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" Bucureşti.

Pentru calculul suprafeței porilor s-a pornit de la ipoteza că porii sînt cilindri drepți, paraleli și perpendiculari pe suprafață. Suprafață reală a porilor S_p rezultă după formula:

$$S_p = 2\pi r d N \qquad (2)$$

în care d este grosimea electrodului.

Creșterea suplimentară a porozității în cazul adaosului de acid fosforic se presupune că se realizează în principal prin formarea unor compuși ai acidului fosforic cu plumbul [8, 11]. Rezultatele analizelor chimice efectuate confirmă acest fapt. În figura 1 este prezentată variația cantităților de PbO_2 și $PbSO_4$ din masa activă formată în electrolit ce conține acid fosforic. Scăderea cantității de PbO_2 la mărirea concentrației de acid fosforic este o dovadă că acidul fosforic reacționează preferențial cu plumbul. La concentrații mai mari apare o culoare galbenă a masei active, datorită fosfatului galben $Pb_3(PO_4)_2$. Odată cu creșterea cantității adaosului de H_3PO_4 din electrolitul de formare are loc, însă, o scădere a cantității de $PbSO_4$, care se transformă în PbO_2, deci o creștere a cantității de sulfat de plumb în masa activă, lucru nedorit, deoarece este cunoscut că prezența $PbSO_4$ în proporție de peste 5% împiedică desfășurarea reacțiilor electrochimice. Mecanismul acestui proces se bazează pe faptul că potențialul electrodului $PbO_2/PbSO_4$ se deplasează spre valori mai electronegative, cînd se produce autodescărcarea PbO_2, în electrolitul de acid sulfuric, cu adaos de acid fosforic:

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2\bar{e} + 2H^+ \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O \qquad (3)$$

Concluzii

Adaosul de acid fosforic în electrolitul de formare influențează favorabil mărirea porozității masei active a electrodului pozitiv al acumulatoarelor plumb-acid. Influența H_3PO_4 asupra creșterii porozității s-a dovedit a fi mai puternică decît a sulfatului de aluminiu hidratat, studiat în lucrarea [1]. Determinările experimentale au dus la concluzia că un adaos de 0,2% H_3PO_4 realizează o porozitate mare, iar cantitățile de PbO_2 și $PbSO_4$ prezintă un maxim și, respectiv, un minim la această concentrație.

Bibliografie

1. MATEESCU, A. și VIȘAN, T. Rev. Chim., **31**, nr. 7, 1980, p. 659.
2. JASINSKI, R. High — energy batteries, Plenum Press, New York, 1967, p. 172.
3. KSEUZHEK, O. S. Electrochim. Acta, **5**, 1964, p. 629.
4. HIRAM, GU., și DOUGLAS, N. BENNION J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 965.
5. DASOIAN, M. A. și AGUF, I. A. Sovremennaia teoria svințovogo accumuliatora, Izd. Energhia, 1975, p. 140.
6. TUDOR, S., WEISSTUCH, A. și DARVANG, S. H., Electroch. Technol., **7**, 1966, p. 406.
7. BULLOCK, R. KATHRYN, J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 360.
8. NESS, P., Electrochim. Acta, **12**, 1967, p. 161.
9. TAKAHASHI, H. și NAGAYAMA, M., Corrosion Science, **18**, 1978, p. 911.
10. * * *, Surse chimice de curent, Ed. tehnică, București, 1964, p. 255.
11. BODE, H. și VOSS, E., Electrochim. Acta, **6**, 1962, p. 11.

* * *

VIORICA CIMPU și DUMITRU FĂTU

Descompunerea termică a combinațiilor complexe ale tiocianurii și clorurii de cupru (II) cu 10-[2-(dimetilaminopropil)]-fenotiazina

Studiile referitoare la proprietățile fizicochimice, la structura și la stabilitatea termică a combinațiilor complexe ale unor metale tranziționale cu romerganul sînt justificate atît din punct de vedere teoretic, cît și aplicativ, dată fiind activitatea biologică pe care o prezintă compușii din această clasă.

În acest articol se prezintă rezultatele obținute în studiul descompunerii termice a următoarelor combinații complexe:

a) $[CuRom(SCN)_2]$

b) $[CuRom_2]\ [Cu(SCN)_4]$

c) $[CuCl_2Rom]\cdot 2H_2O$

Rom-romergan (10-[2-(dimetilamino)] propilfenotiazina)

Modul de preparare a combinațiilor complexe, precum și unele considerații referitoare la structura acestora sînt prezentate în lucrarea [1].

Măsurătorile termoanalitice s-au efectuat cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapest tip F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, iar pentru determinările röntgenografice s-a utilizat difractometrul Philips.

Rezultate și discuții

Curbele termogravimetrice (ATG), termogravimetrice derivate (ATGD) și cele de analiză termică diferențială (ATD), obținute în decursul încălzirii, cu viteză constantă ($\beta = \Delta T/dt = 10C°/min$) a probelor (a), (b) și (c) sînt prezentate în figura 1.

Aceste curbe indică, în unități arbitrare, variația (Δm) a masei probei, viteza (dm/dt) de variație a masei și diferența (ΔT) dintre temperatura probei și cea a materialului inert de referință (Al_2O_3). Pe curbe sînt notate valorile temperaturilor la care încep, se desfășoară cu viteză maximă sau se termină diferitele procese de descompunere.

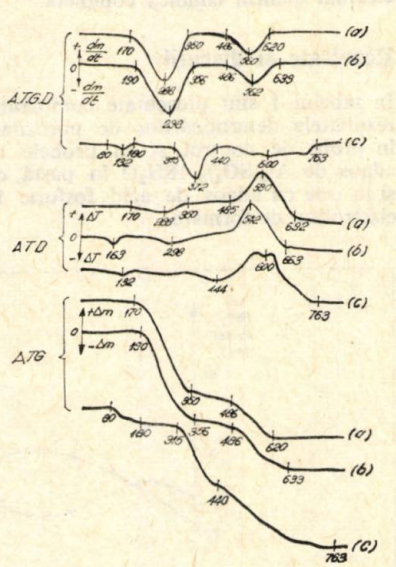


Fig. 1. Curbele ATG, ATGD și ATD ale combinațiilor complexe:
a) —$[CuRom(SCN)_2]$; *b)* —$[CuRom_2][Cu(SCN)_4]$; *c)* — $[CuCl_2Rom]\cdot 2H_2O$.

Examinarea curbelor ATG(*a*), ATD(*a*) și ATGD(*a*) din figura 1 arată că în intervalul de temperatură cuprins între 170 și 350°C se desfășoară un proces de descompunere endoterm, care are loc cu eliminarea unei molecule de ligand, conform ecuației stoechiometrice:

$$[CuRom(SCN)_2] \rightarrow Cu(SCN)_2 + Rom\uparrow \qquad (I)$$

Ultima etapă, situată în intervalul 350—620°C, constă în descompunerea $Cu(SCN)_2$ și formare de oxid de cupru. Concomitent au loc eliminarea și oxidarea urmelor de ligand. Acest ultim proces este exoterm, după cum arată prezența maximului situat pe curba ATD(*a*) la 580°C.

Combinația complexă *b)* prezintă, în decursul descompunerii termice, o comportare similară celei descrise anterior, în cazul complexului *a)*.

Acest fapt, confirmat de asemănarea curbelor ATG și ATGD (*a* și *b*), se explică prin aceea că substanța *b*) este izomerul complexului *a)*.

Curbele ATD (*a* și *b*) sînt de asemenea similare, cu excepția minimului, înregistrat la 163°C, care indică o transformare endotermă, fără variația masei, atribuită topirii dimerului *L*. Trebuie menționat faptul că această transformare de stare nu conduce la o inițiere a procesului de descompunere prin efect Hedvall. Eliminarea celor două molecule de romergan

Ing. VIORICA CIMPU și dr. DUMITRU FĂTU, Institutul politehnic — București, Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Tabelul 1

Procesul de descompunere	Parametrii cinetici			D, Å	m, g
	n	E, kcal/mol	Z, s^{-1}		
I	1	16,5	$1{,}7\ 10^4$	323	0,1000
II	1	6,85	1,5	430	0,0998

are loc într-o singură etapă, între 190 şi 356°C, conform ecuaţiei:

$$[CuRom_2]\ [Cu(SCN)_4] \rightarrow 2Cu(SCN)_2 + 2Rom\uparrow \quad (II)$$

Calculul parametrilor cinetici ai proceselor (I) şi (II), din datele termogravimetrice, s-a efectuat cu ajutorul metodei integrale Coats şi Redfern [2], precum şi prin verificarea grafică a ecuaţiei:

$$\log \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n} = \log Z - \frac{E}{2{,}303\ R} \cdot \frac{1}{T}$$

în care:

α este gradul de descompunere;
t — timpul;
n — ordinul de reacţie;
Z — factor preexponenţial;
E — energia de activare;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Viteza de reacţie ($d\alpha/dt$) a fost evaluată din datele curbelor ATGD, iar fracţiunea de ligand neeliminat ($1-\alpha$) — din curbele ATG. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1. Se indică, de asemenea, masa (m) a probelor şi dimensiunea medie a cristalitelor (D), determinată cu ajutorul difracţiei de raze X.

Combinaţiile complexe *a)* şi *b)* se topesc, astfel încît procesul de descompunere are loc în fază omogenă, în conformitate cu o lege cinetică de ordinul întîi.

Energia de activare corespunzătoare descompunerii dimerului *b)* este mult mai mică decît cea calculată în cazul complexului *a)*; cu toate acestea, viteza de descompunere a celor două combinaţii complexe este comparabilă, deoarece apare un efect de compensaţie, ca urmare a scăderii valorii factorului preexponenţial.

La temperatura de 280°C (temperatura izocinetică), constanta de viteză a ambelor procese are valoarea $k = 3 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$.

Deşi combinaţiile cuprului cu romerganul sînt asemănătoare din punct de vedere structural cu cele ale paladiului:

$$[PdRom(SCN)_2] \quad (a') \text{ şi}$$
$$[PdRom_2]\ [Pd(SCN)_4] \quad (b')$$

există totuşi diferenţe apreciabile în ceea ce priveşte cinetica descompunerii termice a acestora.

Într-o notă anterioară [3] s-a stabilit că dimerul (b') cu Pd se descompune, spre deosebire de cel al cuprului, în două etape, cu eliminarea succesivă a celor două molecule de romergan, punîndu-se în evidenţă combinaţia intermediară $[PdRom]\ [Pd(SCN)_4]$.

Primele etape corespunzătoare eliminării unei molecule de romergan din combinaţiile *a')* şi *b')* se desfăşoară în regim difuzional şi sînt caracterizate prin valoarea nulă a ordinului de reacţie.

Comportarea cinetică diferită a combinaţiilor complexe ale Cu în raport cu cele ale Pd se explică prin aceea că primele se descompun în fază solidă, iar ultimele în topitură, ceea ce modifică sensibil condiţiile în care are loc transferul de masă şi de căldură.

Combinaţia complexă *c)* a clorurii de cupru cu romerganul şi apa se diferenţiază total faţă de restul compuşilor în ceea ce priveşte rezultatele analizei termice. Prima etapă, situată în intervalul 80—180°C, constă în eliminarea apei. După ce temperatura ajunge la valoarea de 315°C, începe eliminarea romerganului. Acest proces, care are loc la temperaturi mai ridicate decît cele înregistrate în cazul compuşilor *a)* şi *b)*, este însoţit de un proces oxidativ, semnalat pe curba ATD (*c*) prin maximul de la 600°C. În ultima etapă a descompunerii se elimină şi clorul, astfel încît produsul solid care rămîne în final este oxidul de cupru.

Întrucît eliminarea moleculei de romergan din compusul *c)* se suprapune parţial cu procesul de oxidare, precum şi cu cel de eliminare a clorului, nu s-a putut proceda la evaluarea parametrilor cinetici prin prelucrarea datelor termogravimetrice.

Concluzii

1. Combinaţiile complexe $[CuRom(SCN)_2]$ şi $[CuRom_2]\ [Cu(SCN)_4]$ prezintă stabilitate termică, precum şi curbe de descompunere termică similare.

2. Evaluarea parametrilor cinetici corespunzători eliminării romerganului din molecula compuşilor *a)* şi *b)* a permis punerea în evidenţă a unui efect de compensaţie.
Temperatura izocinetică are valoarea de 280°C.

3. Înlocuirea ionului central Cu^{2+} cu Pd^{2+} modifică apreciabil comportarea termică a combinaţiilor complexe cu romerganul.
Diferenţa maximă se înregistrează în cazul combinaţiilor $[CuRom_2]\ [Cu(SCN)_4]$ şi $[PdRom_2]\ [Pd(SCN)_4]$, deoarece primul compus elimină cele două molecule de romergan simultan, pe cînd cel de-al doilea eliberează ligandul în două etape.

4. Introducerea în sfera de coordinaţie a moleculelor de apă şi a ionilor de clor duce la combinaţia $[CuCl_2Rom] \cdot 2H_2O$, care elimină romerganul la temperaturi mai ridicate (315°C), faţă de complecşii tiocianici.

5. Studiul röntgenografic arată că, în condiţiile utilizate pentru sinteză, combinaţiile complexe prezintă o structură cristalină, dimensiunile medii ale microcristalitelor fiind cuprinse în domeniul 320—450 Å.

Bibliografie

1. CIMPU, V. Rev Roumaine Chim., 1981.
2. COATS, A. W., REDFERN, P. J., Nature, **21**, 1964, p. 68.
3. CIMPU, V. şi FĂTU, D. Rev. Chim. **28**, nr. 11, 1977, p. 1049.

CANDIN LITEANU, GHEORGHE RĂDULESCU, VALICĂ GOREA, MARIA MOISE şi VICTOR LITEANU

Determinarea titrimetrică pe bază de standard intern

Metodele titrimetrice ca şi metodele gravimetrice sînt considerate ca metode independente de analiză, deci nu se bazează pe stabilirea prealabilă a unei regresii, adică a unei relaţii, $y = f(x)$ în care y ar fi semnalul (volumul de titrare sau masa cîntărită), iar x cantitatea determinată.

Procesul de titrare, în mod evident, are un caracter aleator şi datorită faptului că stabilirea titrului soluţiei cu standard are loc în condiţii care diferă de condiţiile de titrare, determinarea titrimetrică poate fi însoţită de erori sistematice. Pentru îndepărtarea acestor erori sistematice se poate folosi metoda de titrare cu standard intern.

În acest scop se titrează proba care conţine componentul ce urmează a fi determinat fără adaosul aceluiaşi component drept standard şi se titrează cîteva probe cărora li se adaugă cantităţi diferite de standard.

Avînd în vedere faptul că semnalul (volumul de titrant), în principiu, conţine şi o componentă datorită fondului, în scopul ridicării preciziei şi exactităţii metodei de analiză, este necesară şi determinarea acestei componente. În acest scop se titrează solventul care nu conţine componentul de determinat şi se titrează cîteva probe de solvent cărora li se adaugă cantităţi diferite de standard. Standardul adăugat, deci variabila independentă x se poate exprima fie în cantitate, fie în volum care, evident, are un conţinut cunoscut.

În continuare, în cazul soluţiei de analizat, urmează a se efectua următorul calcul, avînd în vedere că relaţia dintre volumul de titrant (y) şi volumul de standard (x), este liniară, de forma:

$$y = a_1 + b_1 x = y_{c+f} \qquad (1)$$

în care: y_{c+f} reprezintă volumul total de titrant care corespunde atît concentraţiei c a componentului cît şi zgomotului de fond f. În cazul solventului cu standard, relaţia dintre volumul de titrant şi standard (x), este liniară de forma:

$$y = a_2 + b_2 x = y_f \qquad (2)$$

În aceste expresii:

$$b = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - b\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

Prof. dr. doc. CANDIN LITEANU şi chim. VICTOR LITEANU, Universitatea „Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.
Conf. dr. GHEORGHE RĂDULESCU şi chim. MARIA MOISE, Institutul de învăţămînt superior, Oradea.
Chim. VALICĂ GOREA, Institutul de reactori nucleari energetici — Piteşti

Tabelul 1

DATELE CELOR DOUĂ TIPURI DE TITRĂRI (1) ŞI (2) LA DETERMINAREA UNUI COMPONENT

Titrare	Nr. crt.	Standard, x ml	Titrant, y ml	Calcul
Soluţia cu standard	1	0	6,008	$a = 6{,}059$
	2	1	17,708	$b = 11{,}552$
	3	2	29,115	$y_{c+f} = 6{,}059 + 11{,}552\ x$
	4	3	40,715	$x_c + x_f = 0{,}5245$
Solventul cu standard	1	0	0,100	$a = 0{,}191$
	2	1	11,775	$b = 11{,}441$
	3	2	23,060	$y_f = 0{,}191 + 11{,}441\ x$
	4	3	34,475	$x_f = 0{,}0167$

În principiu, structura acestei metode de titrare este identică cu aceea a analizelor bazate pe utilizarea funcţiilor de calibrare cu mai multe adaosuri—standard [1, 2].

În figura 1 sînt reprezentate ecuaţiile (1) şi (2). Aşa cum rezultă din figura 1, pentru $y = 0$, se obţine:

$$x_c + x_f = -\frac{a_1}{b_1} \qquad (3)$$

şi

$$x_f = -\frac{a_2}{b_2} \qquad (4)$$

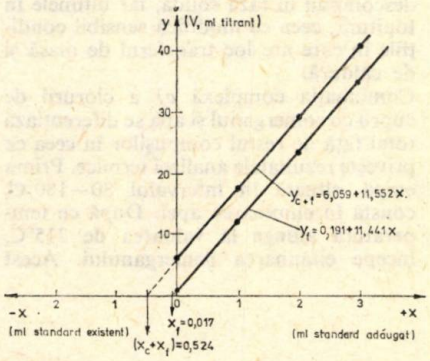


Fig. 1. Regresiile liniare ale celor două tipuri de titrări (1) şi (2).

astfel încît:

$$(x_c + x_f) - x_f = \left|\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right| = x_c \qquad (5)$$

În tabelul 1 sînt trecute datele celor două tipuri de titrări privind determinarea unui component.

Conform expresiei (5), rezultă:

$x_c = (x_c + x_f) - x_f = 0{,}5245 - 0{,}0167 = 0{,}508$ ml. Prin urmare, proba de analizat conţine cantitatea de component care se află în 0,508 ml din soluţia de standard care a fost adăugată.

Din valorile y rezultate în cazul solventului cu standard, rezultă că la 1 ml soluţie-standard îi corespunde 11,458 ml titrant, prin urmare, la 6,008 ml titrant

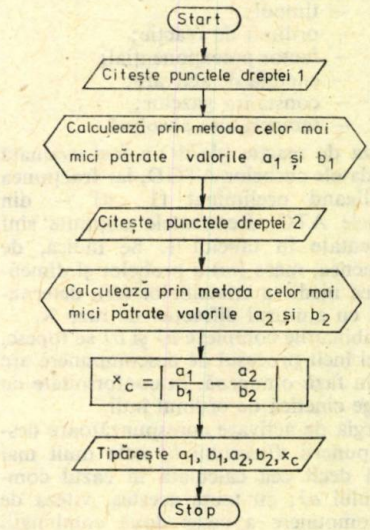


Fig. 2. Schema logică simplificată a programului de calcul al lui x_c.

ar fi corespuns 0,5243 ml standard, deci o eroare de +3,2%.

În figura 2 este prezentată schema logică simplificată a programului de calcul al lui x_c pe baza relaţiilor (1), (2) şi (5), scris în limbajul BASIC şi rulat pe un calculator PDP 11, care a găsit $x_c = 0{,}50762$ ml.

Această metodologie statistică titrimetrică bazată pe utilizarea adaosurilor de standard intern, are un caracter general privind posibilitatea obţinerii unor rezultate cu exactitate corespunzătoare.

* * *

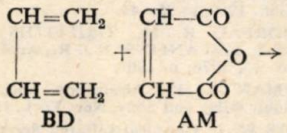
Bibliografie

1. LARSEN, I. A., HARTMANN, N. A. şi WAGNER, J. J., Analyt. Chem., 45, 1973, p. 1511.
2. LITEANU, C. şi RÎCĂ, I., „Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor", Ed. Scrisul românesc, Craiova, 1979, p. 150.

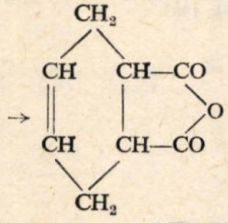
IOANA ILEANA PANOVICI, şi CORNELIU MANOLIU

Determinarea anhidridei maleice în anhidrida tetrahidroftalică prin spectrofotometrie în IR

Anhidrida tetrahidroftalică (AT) poate fi obţinută în urma reacţiei între anhidrida maleică (AM) şi butadienă, conform schemei:



BD AM



AT

Produsul principal, anhidrida tetrahidroftalică, va conţine o cantitate mai mare sau mai mică de anhidridă maleică nereacţionată în funcţie de stadiul purificării lui. Dozarea acestei anhidride maleice reprezintă subiectul lucrării.

Datele de literatură [1, 2] indică benzi de absorbţie caracteristice în infraroşu, atît pentru AM (1210 — 1310, 1770, 1835 cm^{-1}) cît şi pentru AT (1210 — 1310, 1775, 1845 cm^{-1}), datorate vibraţiilor cuplate ale celor două grupe C=O sau vibraţiilor de deformare C—O—C. Este evident că aceste benzi de absorbţie nu pot fi folosite pentru scopul propus, din cauza gradului mare de suprapunere. De aici obligaţia de a folosi benzi de absorbţie stabilite experimental.

S-au înregistrat spectrele de absorbţie în IR ale AM (fig. 1) şi AT (fig. 2), în solventul ales acetonă deshidratată şi s-a observat că nu există o bandă de absorbţie care să poată fi atribuită numai anhidridei maleice.

Pe acest considerent, determinarea AM în AT va avea la bază faptul binecunoscut că pentru orice amestec de N compuşi, în care absorbţia fiecărui component ascultă de legea lui Beer, absorbanţa la o anumită frecvenţă ν_i este dată de relaţia:

$$A_{\nu i} = \sum_{m=1}^{N} a_{\nu_i}^{m} \, b \, c^{m} \qquad (1)$$

în care:

$a_{\nu_i}^{m}$ este absorbtivitatea speciei m la ν_i;
b — grosimea celulei, cm;
c^m — este concentraţia speciei m.

Dacă absorbanţa este măsurată la cel puţin N frecvenţe, poate fi determinată concentraţia fiecărui component cu condiţia să fie cunoscută absorbtivitatea fiecărui component pur la fiecare frecvenţă analitică ν_i.

Această aditivitate a absorbanţei a fost aplicată la analizarea multor amestecuri multicomponente [3, 4] şi s-a subliniat necesitatea de a selecta fiecare frecvenţă analitică în aşa fel încît să corespundă la absorbţia maximă a unei benzi dată de un component şi să fie bine separată din absorbţia intensă a altor componenţi [5, 6]. Cînd toate benzile sînt bine rezolvate, schimbările în concentraţiile relative ale fiecărui component nu vor deplasa apreciabil picurile în spectrul amestecului şi absorbanţele vor putea fi citite direct din spectru fără introducerea unei erori serioase de calcul din cauza unei erori mici de număr de undă.

În ceea ce priveşte amestecul AM şi AT, din figurile 1 şi 2 se observă că există două benzi de absorbţie care corespund cerinţelor arătate, la 695 cm^{-1} şi 855 cm^{-1}.

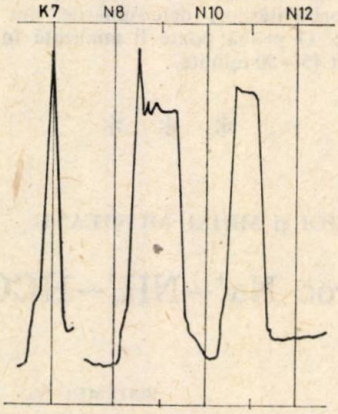


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în IR al anhidridei maleice (AM)

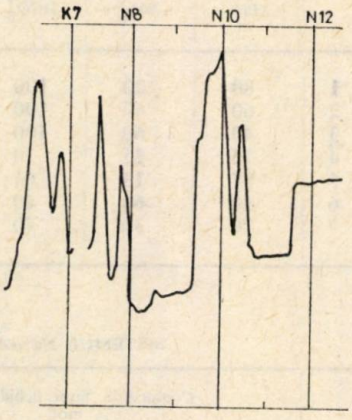


Fig. 2. Spectrul de absorbţie în IR al anhidridei tetrahidroftalice (AT).

În plus, la aceste două frecvenţe influenţa solventului ales, acetona deshidratată pe sulfat de sodiu anhidru, este minimă.

Pe baza acestor observaţii, benzile de absorbţie 695 cm^{-1} şi 855 cm^{-1} au fost alese ca benzi analitice pentru acest studiu.

Se va lucra cu următorul sistem de ecuaţii:

$$\begin{cases} A_{695} = a_{695}^{AM} \, b \, c^{AM} + a_{695}^{AT} \, b \, c^{AT} \\ A_{855} = a_{855}^{AM} \, b \, c^{AM} + a_{855}^{AT} \, b \, c^{AT} \end{cases} \qquad (2)$$

în care singurele necunoscute vor fi c^{AM} şi c^{AT} după determinarea valorilor absorbtivităţilor respective. Absorbtivităţile se vor determina experimental prin măsurători asupra unor soluţii cu componenţi puri, operaţie prin care se realizează de fapt calibrarea aparatului.

Partea experimentală

a. Aparatura: spectrofotometru de absorbţie în IR, UR-10 C. Zeiss Jena cu dublu fascicul şi domeniul de înregistrare 400 — 5000 cm^{-1}. Cuve fixe cu grosime de strat 0,0404 cm şi ferestre de clorură de sodiu.

b. Condiţii de înregistrare: domeniile de înregistrare 650 — 740 cm^{-1} şi 690 — 900 cm^{-1}, prisme KBr şi NaCl, fanta *4*, viteza de înregistrare 32 cm^{-1}/min, timp de răspuns 32 s, distanţa de înregistrare 32 mm/100 cm^{-1}, amplificare *6*, lăţime de bandă *2*, cu întîrzietor, solvent-acetonă deshidratată pe sulfat de sodiu anhidru, compensare — cuvă cu solvent.

c. Determinarea valorilor absorbtivităţilor: pentru calibrarea aparatului s-au folosit anhidridă maleică Loba-Chemie şi anhidridă tetrahidroftalică Veba-Chemie, acetonă-Reactivul. S-au preparat gravimetric 12—15 etaloane din AM în acetonă cu concentraţiile cuprinse între 0,1 şi 0,8% şi 12—15 etaloane din AT în acetonă cu concentraţiile cuprinse între 3 şi 6%. Etaloanele au fost omogenizate şi înregistrate pe ambele domenii în condiţiile de lucru anterior prezentate. Folosind metoda liniei de bază, s-au măsurat absorbanţele la frecvenţele 695 cm^{-1} şi 855 cm^{-1}. Pentru fiecare etalon s-au calculat absorbtivităţile la cele două frecvenţe. Din valorile experimentale s-au calculat valorile medii ale absorbtivităţilor:

$$a_{AT}^{695} = 1{,}707 \qquad a_{AM}^{695} = 18{,}119$$

$$a_{AT}^{855} = 0{,}465 \qquad a_{AM}^{855} = 13{,}713$$

care au fost introduse în sistemul de ecuaţii (2) şi deci s-a obţinut:

$$\begin{cases} A_{695} = 1{,}707 \times 0{,}0404 \times c^{AT} + \\ \quad + 18{,}119 \times 0{,}0404 \times c^{AM} \\ A_{855} = 0{,}465 \times 0{,}0404 \times c^{AT} + \\ \quad + 13{,}713 \times 0{,}0404 \times c^{AM} \end{cases} \qquad (3)$$

Dr. chim. ILEANA PANOVICI şi dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării, Ploieşti.

d. Mod de lucru: din proba de analizat se prepară gravimetric o soluție în acetonă anhidră, cu concentrația cuprinsă între 3 și 6%. După dizolvarea probei și omogenizarea soluției, amestecul este înregistrat în condiții identice etaloanelor. Se măsoară absorbanțele la frecvențele alese 695 cm^{-1} și 855 cm^{-1}, utilizînd metoda liniei de bază. Valorile absorbanțelor se introduc în sistemul de ecuații (3) și prin rezolvarea acestuia se obțin valorile concentrațiilor celor doi componenți. Se raportează la sută grame-probă.

Rezultate

S-au preparat mai multe amestecuri sintetice din anhidridă maleică și anhidrida tetrahidroftalică și s-au analizat în condițiile de lucru arătate anterior. Din datele experimentale s-a putut trage concluzia că eroarea relativă procentuală nu depășește ±5% pentru fiecare component, ceea ce situează metoda elaborată în limitele erorilor experimentale admise în tehnica spectrofotometriei de absorbție în IR.

Concluzii

S-a elaborat o metodă de dozare a anhidridei maleice în anhidridă tetrahidroftalică, folosind benzi de absorbție analitice în domeniul IR stabilite experimental și care au permis dozarea componenților cu o eroare relativă procentuală sub ±5% Metoda este simplă, odată efectuată operația de calibrare și stabilite valorile absorbtivităților, determinările sînt rapide. O probă poate fi analizată în cel mult 45—50 minute.

Metoda are o mare și imediată aplicabilitate, deoarece asigură controlul riguros a calității produsului final anhidrida tetrahidroftalică.

Bibliografie

1. AVRAM M. și MATEESCU GH. D., Spectroscopia în infraroșu, aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966, p. 246, 492.
2. BELLAMY L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Ed. J. Wiley New York, 1958, p. 127.
3. *** "Manual on Recommended Practices in Spectrophotometry", 3d. ed. ASTM, Philadelphia Pa., 1969, p. 35—44.
4. GENDREAU R. M., GRIFFITHS P. R., ELLIS L. E. și ANFINSEN J. R., Anal. Chem., 48, nr. 13, 1976, p. 1907.
5. BAUMAN R. P., Absorption Spectroscopy Ed. John Wiley and Sons, New York, 1962.
6. POTTS W. J., Chemical Infrared Spectroscopy vol. I, Techniques, Ed. John Wiley and Sons New York, 1963.

* * *

LAURENȚIU FILIPESCU, MIHAELA MOCIOI și MIHAI MUNTEANU

Izohidrele sistemului reciproc $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$

Investigarea datelor publicate asupra echilibrului solid—lichid în sistemul reciproc $NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$, în intervalul de temperatură 0—50°C, a arătat că majoritatea monografiilor au preluat rezultatele experimentale obținute de Fedotiev [1], Le Chatelier și Toporăscu [2], care sînt incomplete și insuficiente pentru aprecierea curburii suprafeței de saturație cu bicarbonat de sodiu. Ca urmare, izohidrele sistemului au fost trasate prin punctele extreme aparținînd sistemelor ternare adiacente (cunoscute cu precizie) și prin puncte din interiorul cîmpului de cristalizare al bicarbonatului de sodiu rezultate prin liniarizarea (discutabilă) a tuturor intersecțiilor planelor secționale specifice cu suprafața de saturație [3]. În acest caz, trasarea izohidrelor nu permite calculul riguros al efectului concentrației reactanților asupra randamentelor de cristalizare a bicarbonatului de sodiu. Mai mult, preluarea fără discernămînt a informațiilor din literatură, a condus la aprecierea eronată a efectului parametrilor procesului de carbonatare asupra gradului de utilizare a materiilor prime.

Prezenta lucrare urmărește eliminarea aproximațiilor în descrierea evoluției politerme a sistemului reciproc, furnizînd un set de date experimentale minim necesar pentru trasarea precisă a izohidrelor din interiorul cîmpului de cristalizare a bicarbonatului de sodiu.

Minimizarea numărului de puncte experimentale a fost realizată prin alegerea punctelor în planurile secționale $AC(H_2O)$ și $AE_1(H_2O)$ (la 0, 15 și 35°C, și pe o direcție similară la 30 și 50°C din considerente de simetrie a izotermei) în figurile 1—5. Această selecție a permis valorificarea eficientă a datelor cunoscute. În plus, au fost determinate curbele de saturație ale bicarbonatului de sodiu în sistemul ternar $NaHCO_3—NH_4HCO_3—H_2O$ la 0°C, 30°C și 50°C.

Pentru determinarea experimentală a punctelor suplimentare necesare trasării izohidrelor a fost utilizată metoda fazei omogene, descrisă în lucrările [3—5].

În tabelele 1—5 sînt prezentate rezultatele experimentale obținute. Cu ajutorul acestor informații suplimentare au fost trasate diagramele din figurile 1—5. Reprezentarea cu precizie a izohidrelor sistemului permite calculul randamentelor de utilizare ale materiilor prime ca funcții ale rapoartelor între reactanți și a concentrației inițiale a clorurii de sodiu. Aceste date constituie repere în aprecierea funcționării coloanelor și a reglării automate a procesului de carbonatare. Corelate cu date suplimentare, privind condensarea

Tabelul 1

SISTEMUL $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 0°C

Nr. crt.	Compoziția fazei lichide, % moli				Numărul apei, M ($\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ moli amestec salin}}$)	Faza solidă
	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	Cl^-		
1	80	20	100	—	6170	$NaHCO_3$
2	60	40	100	—	5150	$NaHCO_3$
3	40	60	100	—	3870	$NaHCO_3$
4	75	25	30	70	3850	$NaHCO_3$
5	87	13	64	36	5410	$NaHCO_3$
6	40	60	40	60	2850	$NaHCO_3$
7	70	30	70	30	5190	$NaHCO_3$

Tabelul 2

SISTEMUL $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 15°C

Nr. crt.	Compoziția fazei lichide, % mol				Numărul apei M ($\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ moli amestec salin}}$)	Faza solidă
	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	Cl^-		
1	65	35	24	76	2080	$NaHCO_3$
2	83	17	63	37	4110	$NaHCO_3$
3	40	60	40	60	2380	$NaHCO_3$
4	70	30	70	30	4040	$NaHCO_3$

Dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, Institutul politehnic — București, Facultatea tehnologie chimică, Ing. MIHAELA MOCIOI, Institutul politehnic București, Facultatea tehnologie chimică. Ing. MIHAI MUNTEANU, Ministerul Industriei Chimice.

Tabelul 3

SISTEMUL $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl—H_2O$ la 30°C

Nr. crt.	Compoziția fazei lichide (% mol)				Numărul apei, M ($\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ moli amestec salin}}$)	Faza solidă
	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	Cl^-		
1	80	20	100	—	3520	$NaHCO_3$
2	60	40	100	—	2860	$NaHCO_3$
3	40	60	100	—	2150	$NaHCO_3$
4	70	30	25	75	1770	$NaHCO_3$
5	85	15	63	37	3050	$NaHCO_3$
6	40	60	40	60	1550	$NaHCO_3$
7	70	30	70	30	2950	$NaHCO_3$
8 (E_1)	46,2	63,8	3,6	96,4	610	$NaHCO_3 + NaCl + NH_4Cl$
9 (E_2)	18,4	81,6	14,3	85,7	620	$NaCl + NH_4Cl + NH_4HCO_3$

Tabelul 4

SISTEMUL $Na^+ + NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 35°C

Nr. crt.	Compoziția fazei lichide, % moli				Numărul apei, M ($\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ moli sare}}$)	Faza solidă
	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	Cl^-		
1	60	40	29	71	1600	$NaHCO_3$
2	80	20	65	35	2920	$NaHCO_3$
3	40	60	40	60	1580	$NaHCO_3$
4	70	30	70	30	2970	$NaHCO_3$

Tabelul 5

SISTEMUL $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 50°C

Nr. crt.	Compoziția fazei lichide, % moli				Numărul apei, M ($\frac{\text{moli } H_2O}{100 \text{ moli amestec salin}}$)	Faza solidă
	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	Cl^-		
1	80	20	100	—	2940	$NaHCO_3$
2	60	40	100	—	2380	$NaHCO_3$
3	40	60	100	—	1840	$NaHCO_3$
4	70	30	30	70	1660	$NaHCO_3$
5	85	15	65	35	2550	$NaHCO_3$
6	40	60	40	60	1310	$NaHCO_3$
7	70	30	70	30	2510	$NaHCO_3$

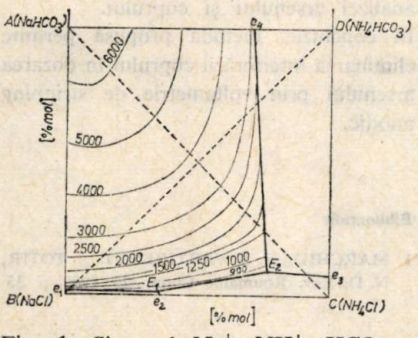


Fig. 1. Sistemul $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$, la 0°C.

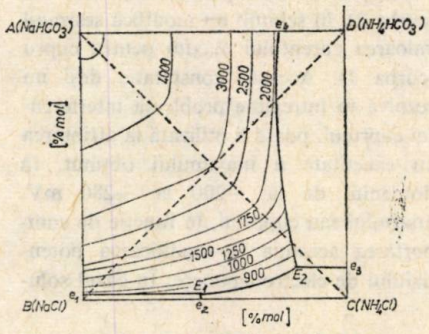


Fig. 2. Sistemul $Na^+—NH_4^+—HCO^-—Cl^-—H_2O$ la 15°C.

vaporilor de apă și antrenarea de lichid în fazele de absorbție, datele derivate din izotermele 1—5 pot servi ca puncte de plecare în evidențierea căilor de ridicare a gradului de utilizare a materiilor prime în industria sodei calcinate.

* * *

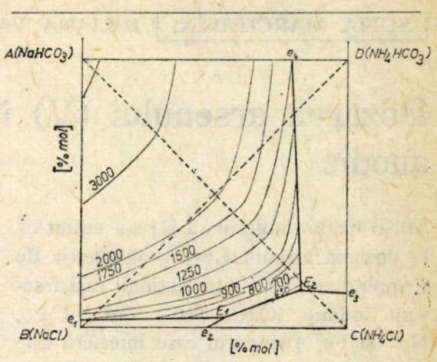


Fig. 3. Sistemul $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 30°C.

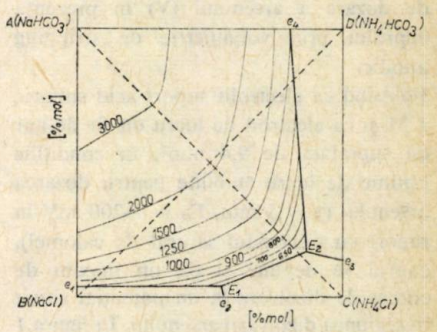


Fig. 4. Sistemul $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 35°C.

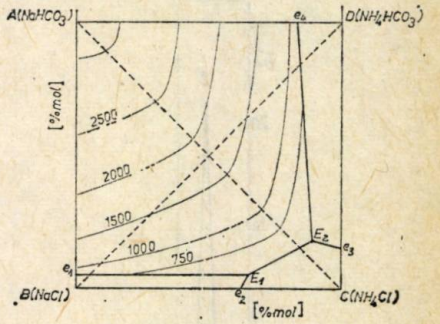


Fig. 5. Sistemul $Na^+—NH_4^+—HCO_3^-—Cl^-—H_2O$ la 50°C.

De asemenea, descrierea fazei de carbonatare este completată cu informații necesare optimizării parametrilor de funcționare ai coloanei și introducerii calculatorului de proces.

Bibliografie

1. FEDOTIEV, P. P., Z. Angew. Chem. 17, 1904, p. 1644 și Z. Physik. Chem. **49**, 1904 p. 162.
2. LE CHATELIER, C., TOPORĂSCU, E., C. R. Acad. Sci. Paris **174**, 1922, p. 836, p. 870 și **175**, 1922, p. 268.
3. FILIPESCU, L., PINCOVSCHI, E., „Echilibrul solid-lichid. Aplicații în tehnologia sărurilor minerale" Ed. tehnică, București, 1980, p. 205 și 266.
4. PINCOVSCHI, E., FILIPESCU L., Bul. Inst. Polit. București, Seria Chimie-Metalurgie, **15**, 1978, p. 55.
5. FILIPESCU, L. FILIPESCU, M. PINCOVSCHI, E. MOCIOI, M. Bul. Inst. Polit. București, Seria Chimie-Metalurgie **16**, 1979 p. 49.

SOFIA MARCHIDAN, IULIANA VARTIRES şi NICOLAE D. TOTIR

Dozarea arsenului (V) în prezenţa cuprului prin voltametrie de stripping anodic

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat că la dozarea arsenului prin voltametria de stripping anodic, dintre cationii mai frecvent întîlniţi (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} şi Fe^{3+}) singurul care interferă este cuprul, chiar şi atunci cînd se află în cantităţi echivalente.

În lucrarea de faţă se prezintă un procedeu de dozare a arsenului (V) în prezenţa cuprului prin voltametrie de stripping anodic.

Folosind ca electrolit suport acid sulfuric 1 M şi ca electrod de lucru un fir de aur cu suprafaţa de 9,4 mm², în condiţiile optime de lucru stabilite pentru dozarea arsenului ($\tau = 5$ min, $E_d = -200$ mV în raport cu electrodul saturat de calomel), cuprul se depune şi dă un maxim de curent de dizolvare la un potenţial situat în regiunea dizolvării arsenului. În figura 1 este prezentată voltamograma cuprului,

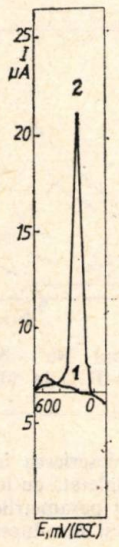


Fig. 1. Voltamograma cuprului pe electrod de aur: 1 M H_2SO_4; $\tau = 5$ min; $E_d = -200$ mV; 1 — electrolit indiferent; 2 — $C_{Cu} = 5.10^{-7}$ M.

iar în figura 2 cea a arsenului la concentraţii echivalente, $C = 5 . 10^{-7}$ M.

În scopul eliminării interferenţei cuprului la dozarea arsenului s-a încercat ca prin

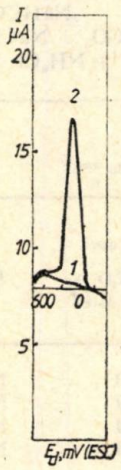


Fig. 2. Voltamograma arsenului pe electrod de aur: 1 M H_2SO_4; $\tau = 5$ min; $E_d = -200$ mV; 1 — electrolit indiferent; 2 — $C_{As} = 5.10^{-7}$ M.

modificarea parametrilor experimentali de lucru să se modifice fie potenţialele de depunere, fie cele de dizolvare ale cuprului şi arsenului.

Rezultatele obţinute în cazul modificării potenţialului de electrodepunere pentru ambele elemente sînt prezentate în figura 3. Aşa după cum se poate vedea din figura 3, modificarea potenţialului de electrodepunere de la —200 la +50 mV duce la o micşorare marcantă a curentului maxim pentru arsen, de aproximativ cinci ori (curba 2), în schimb nu modifică sesizabil valoarea curentului maxim pentru cupru (curba 1). Această constatare, deşi nu rezolvă în întregime problema interferenţei cuprului, poate fi utilizată la atribuirea cu exactitate a maximului obţinut, în domeniul de la +200 la +280 mV, arsenului sau cuprului, în funcţie de comportarea acestuia la modificarea potenţialului de electrodepunere. În cazul soluţiilor conţinînd un amestec de As (V) şi Cu, prin modificarea potenţialului de electrodepunere, de exemplu de la —200 la +50 mV, se poate determina cantitatea de arsen şi cupru din amestecul analizat. S-au mai făcut încercări pentru deplasarea potenţialului de dizolvare a cuprului prin modificarea electrolitului indiferent. În soluţie 1 M H_2SO_4 şi 6 M LiCl, maximul de dizolvare a cuprului nu mai apare în domeniul arsenului, dar rezultatele obţi-

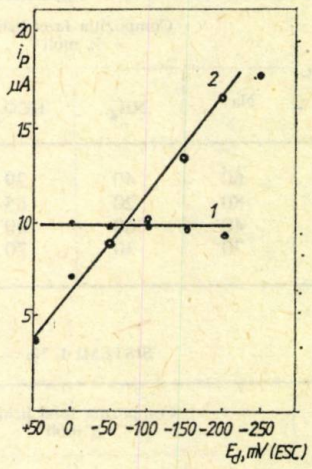


Fig. 3. Influenţa potenţialului de depunere, E_d, asupra valorii curentului maxim, i_p, pentru cupru şi arsen: 1 M H_2SO_4; $\tau = 5$ min; 1 — $C_{Cu} = 5.10^{-7}$ M; 2 — $C_{As} = 5.10^{-7}$ M.

nute pentru arsen sînt nesatisfăcătoare. În plus, concentraţia mare de clorură de litiu poate duce la o impurificare a electrolitului indiferent împiedicînd desfăşurarea analizei arsenului şi cuprului.

În concluzie, metoda propusă permite eliminarea interferării cuprului în dozarea arsenului prin voltametrie de stripping anodic.

* * *

Bibliografie

1. MARCHIDAN, S. VARTIRES, I. şi TOTIR, N. D. Rev. Roumaine Chim., **25**, 1980, p. 33

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Tendințe în fabricația cauciucurilor sintetice

În ultimele decenii, dezvoltarea rapidă a industriei de cauciucuri sintetice pe plan mondial a generat o largă utilizare a acestora paralel cu reducerea consumului de cauciuc natural, situație în care, în anul 1979, ponderea acestuia din urmă în consumul mondial total de cauciucuri a reprezentat numai 30%. În anul 1980, ca urmare a ajungerii la maturitate a unor noi mari plantații de arbore de cauciuc, ponderea consumului de cauciuc natural în consumul total de cauciucuri s-a apreciat că va atinge 40%.

Consumul de cauciucuri sintetice în S.U.A. în anul 1979 a atins 2,37 mil. t., din care 59%, cauciuc butadienstirenic, 18% cauciuc polibutadienic, 6% cauciuc etilenpropilenic, 5,5% butilcauciuc, 5,2% cauciuc neoprenic, 3,3% cauciuc nitrilic și 3% cauciuc poliizoprenic.

Consumul total de cauciucuri sintetice al țărilor vest-europene în același an a atins 1,58 mil. t, iar consumul mondial de cauciucuri sintetice, cu excepția țărilor socialiste, a atins 5,83 mil, t, din care America de Nord a consumat 47,1%, Europa de Vest 27,2%, America Latină 5,3% și Australia, Africa de Sud și Orientul Îndepărtat 20,4%.

Este interesant de semnalat faptul că din consumul mondial total de cauciucuri naturale și sintetice exprimate valoric, 65% sînt destinate industriei anvelopelor, iar restul de 35% sînt repartizate după cum urmează:

— benzi transportoare plate 4,5%;
— benzi transportoare în V 5,5%;
— furtunuri 13,4%;
— încălțăminte 8,6%;
— obiecte presate și extruse 23,5%;
— diverse alte produse 44,5%.

Cauciucurile sintetice se obțin pe scară industrială printr-una din următoarele căi:

— polimerizarea monoolefinelor, ca, de exemplu, a izobutilenei;

— polimerizarea diolefinelor cu duble legături conjugate, ca, de exemplu, a butadienei sau a izoprenului;

— copolimerizarea monoolefinelor cu diolefine conjugate, ca, de exemplu, a butadienei cu stirenul;

— copolimerizarea a două monoolefine, de exemplu a etilenei cu propilena, sau prin deschiderea ciclului urmată de polimerizare, de exemplu la ciclopentenă. Cel mai important monomer utilizat în industria cauciucului sintetic este butadiena, care se obține în timpul proceselor de cracare. Pînă în anul 1960 cea mai mare parte a producției de cauciucuri sintetice se realiza prin polimerizare în emulsie, folosind ca inițiator un radical liber. Polimerii obținuți pe această cale erau alcătuiți dintr-un amestec de izomeri în proporții diferite. Procedeul mai este încă folosit în fabricarea cauciucului butadienstirenic, care și astăzi ocupă locul întîi în consumul total de cauciucuri sintetice, cu o pondere de 60%. Progresele care au urmat descoperirii catalizatorilor alchil-litiu și a celor de tip Ziegler-Natta pentru polimerizarea izoprenului, cu formarea cu preponderență a stereoizomerului *cis*-1,4, au permis obținerea de stereocauciucuri, care au proprietăți similare sau uneori chiar superioare cauciucului natural.

Pentru obținerea cauciucurilor stereospecifice *cis* sînt folosite două categorii de catalizatori, și anume:

— catalizatori anionici de tipul litiului metalic sau a derivaților alchil-litiu;

— catalizatori coordinativi, de exemplu compuși ai metalelor de tranziție sau complecși ai acestora.

Dintre toate metalele alcaline testate pentru polimerizarea diolefinelor cu legături conjugate, litiul s-a dovedit a favoriza cele mai bune randamente pentru obținerea izomerului 1,4-*cis*. Dacă polimerizarea butadienei are loc în mediu de tetrahidrofuran, se obțin cantități mari de izomer 1,2.

Cauciucul polibutadienic a fost sintetizat încă în timpul celui de-al doilea război mondial, folosind drept catalizator sodiul sau potasiul. Polimerul astfel obținut avea un conținut ridicat de izomer 1,2 și era inferior calitativ celui obținut cu ajutorul litiului. În același scop se folosesc drept catalizatori și derivați de alchil-litiu, cel mai răspîndit fiind *n*-butil-litiul. În afara naturii metalului alcalin, un alt factor care influențează stereospecificitatea cauciucului obținut este și solventul. Astfel, la polimerizarea izoprenului în pentan în prezența *n*-butil-litiului, polimerul *cis*-1,4 se obține practic cantitativ, în timp ce la polimerizarea butadienei în tetrahidrofuran se formează în cantități mari compuși adiționali în poziția 1,2, iar în solvenți nepolari, compuși aditivați în poziția 1,4, cu preponderență. Compușii alchil-litiu și complecșii acestora sînt larg folosiți, datorită unei activități stereospecifice ridicate și unei viteze de polimerizare foarte mare.

În ceea ce privește cea de-a doua grupă de catalizatori, și anume catalizatorii coordinativi, primul folosit a fost tetraclorura de titan cuplată cu triizobutilaluminiul, același catalizator Ziegler-Natta care a fost inițial utilizat la polimerizarea etilenei. Cu ajutorul acestui catalizator coordinativ s-a putut obține cauciucul poliizomeric cu un conținut de peste 96% *cis*-1,4.

Pentru polimerizarea butadienei și a izoprenului au fost studiați foarte mulți derivați ai metalelor de tranziție. Pentru obținerea *cis*-polibutadienei, cele mai bune rezultate s-au realizat folosind compuși ai titanului, cobaltului, nichelului și uraniului.

În tabelul 1 se indică principalii catalizatori folosiți pentru polimerizarea butadienei și izoprenului, structura izomerului și randamentul obținut.

Tabelul 1

Monomerul	Sistemul catalitic	Structura izomerului	Randament, %
Butadienă	$R_3Al + TiI_4$	*cis*-1,4	93—94
	$R_3Al + TiCl_4$	*cis*-1,4	60—70
	$R_3Al + CoCl_2$	*cis*-1,4	96—97
	$R_3Al + VCl_4$	*trans*-1,4	97—98
	$R_3Al + Cr(C_6H_5CN)_6$	1,2	~100
Izopren	$R_3Al + TiCl_4$		
	Al/Ti > 1	*cis*-1,4	96
	Al/Ti < 1	*trans*-1,4	95
	(AlHN *n*-Bu)n $TiCl_4$	*cis*-1,4	96,5
	$Ti(OR)4/Al_2Et_3Cl_3$ + Compuși ai siliciului	*cis*-1,4	97—98
	$R_3Al + VCl_3$	*trans*-1,4	99

În ordinea importanței cauciucurilor sintetice, cauciucul polibutadienic ocupă primul loc, atît datorită ușurinței cu care se obține monomerul și polimerul, cît și datorită faptului că poate fi utilizat în amestec cu cauciucul natural și cu cel butadienstirenic, avînd, în aceste condiții, domenii de utilizare foarte largi. Butadiena poate fi polimerizată folosind diferiți catalizatori. Pentru realizarea de adiții predominant în poziția 1,4, butadiena este copolimerizată cu stirenul, pentru obținerea cauciucului butadienstirenic, sau cu acrilonitrilul, pentru producerea de cauciucuri acrilonitrilbutadienic. În procesele de cataliză eterogenă folosind catalizatori de tip alfin, ce constau dintr-un alcoxid și o halogenură alcalină, butadiena polimerizează foarte repede,

formînd în principal polimer *trans*-1,4. Catalizatorii anionici, în special litiul și compușii de alchil-litiu, sînt folosiți la prepararea polimerului 1,4 cu un raport variabil între configurația *cis* și cea *trans*.
Butadiena polimerizează, de asemenea, în prezența unor catalizatori coordinativi folosind hidrocarburi drept solvenți, cu formarea, cu preponderență, de stereopolimer cu configurație *cis*. Pe scară industrială, cei mai utilizați catalizatori sînt compușii de titan, cobalt și nichel în amestec cu alchilaluminiu.
Cauciucul polibutadienic este utilizat în proporție de circa 95% în industria anvelopelor, datorită rezistenței ridicate la abraziune, rezilienței deosebite și faptului că poate fi prelucrat în amestec cu cauciucul natural și cu cel acrilonitril-butadienic.

Un cauciuc polibutadienic cu o compoziție medie de 52% stereoizomer *cis*-1,4, 12% *trans*-1,4 și 12%, 1,2 este larg utilizat la fabricarea polistirenului antișoc. De altfel, polibutadiena a fost primul elastomer termoplastic care a fost polimerizat în bloc cu polistirenul. De aceea, în afara utilizării în industria anvelopelor, el este folosit ca adaos la fabricarea rășinilor antișoc.

În industria anvelopelor, cel mai important tip de cauciuc sintetic este cauciucul butadienstirenic, a cărui producție reprezintă pe plan mondial peste 60% din producția totală de cauciucuri sintetice, care a atins în anul 1979 8,4 mil. t. Cauciucul butadienstirenic se obține prin copolimerizarea a circa 75% butadienă și 25% stiren. Polimerizarea are loc fie în emulsie, folosind drept inițiatori radicali liberi, de exemplu, peroxizii, fie în soluție, folosind inițiatori anionici sau catalizatori coordinativi. Cînd polimerizarea are loc în emulsie, microstructura conține 14—19% configurații *cis*-1,4, 60—68% configurația *trans*-1,4 și 17—21% configurația 1,2. Polimerizarea butadienei și stirenului în soluție duce la o copolimerizare în bloc în care mai întîi are loc polimerizarea butadienei, și după ce aceasta se epuizează începe polimerizarea stirenului.

Din acești doi monomeri se pot obține și tricopolimeri de tipul stiren—butadienă—stiren, prin introducerea monomerilor în reactor în următoarea ordine: stiren, butadienă și apoi din nou stiren. Această metodă necesită, însă, un foarte strict control al masei moleculare. Acest copolimer, considerat a fi un elastomer termoplastic, prezintă avantajul că poate fi prelucrat în produse finite fără să necesite procesul de vulcanizare și posedă următoarele proprietăți fizice: rezilienta ridicată, rezistență mare la tensiune și o elongare reversibilă. Principalii consumatori ai cauciucului butadienstirenic sînt: 65% industria anvelopelor, 5% repere pentru industria automobilelor, 10% sub formă de latex, 15% repere pentru alte ramuri industriale și 5% diverse.
Cauciucul acrilonitrilbutadienic se obține prin copolimerizarea în emulsie apoasă a butadienei și acrilonitrilului în proporții variabile. Masa moleculară a polimerului este controlată prin adaosul de modificatori și de inhibitori, cînd 65% din reacție este realizată. În procesul de fabricație a acestui cauciuc, după polimerizare, este necesară o distilare în vid, în care, cu ajutorul unui curent de abur saturat, se recuperează monomerul nereacționat. Acest tip de cauciuc se caracterizează printr-o rezistență deosebită la uleiuri, rezistență ce crește pe măsura creșterii proporției de acrilonitril.
Cauciucul poliizoprenic se poate realiza prin mai multe procedee, în funcție de catalizatorul folosit. Izoprenul, la rîndul său, se obține prin dehidrogenarea 2-metilbutenei-1 și a 2-metilbutenei-2, care sînt recuperate din fracțiunea C_5 rezultată de la cracarea catalitică. El poate fi obținut, de asemenea, prin dimerizarea propilenei, urmată de cracare, sau prin cracarea dimetildioxanului la presiunea atmosferică, aceasta din urmă obținîndu-se prin reacția dintre izobutilenă și formaldehidă.

Poliizoprenul se produce pe scara industrială folosind drept catalizator litiul, compușii de litiu sau catalizatori coordinativi. Pentru obținerea poliizoprenului cu configurația *cis*-1,4 (peste 99%) se folosește drept catalizator triclorura de titan în amestec cu alchilaluminiul, într-un raport Al/Ti mai mare decît unu.

Cauciucul transpolipentamer (TPR) este un nou tip de cauciuc obținut prin polimerizarea ciclopentenei în prezența unui catalizator organometalic, de tipul hexaclorurii de tungsten și a alchilaluminiului. Cauciucul obținut în aceste condiții are o structură *trans* în proporție de 90%. Acest cauciuc are proprietăți mecanice deosebite și, în special, o rezistență foarte ridicată la abraziune.
Cauciucul etilenpropilenic se obține prin polimerizarea în soluție cu ajutorul unor săruri de vanadiu și alchilaluminiul. Acest elastomer are o rezistență bună la abraziune, la oxidare și la căldură.

Butilcauciucul este obținut prin copolimerizare izobutilenei în proporție de 97,5% și a izoprenului în proporție de 2,5%. Polimerizarea decurge la temperatură joasă, folosind clorura de aluminiu și mici cantități de apă. Procesul de polimerizare este puternic exoterm și temperatura trebuie riguros controlată. În timpul procesului se introduc antioxidanți. Pentru asigurarea unei duble legături necesare vulcanizării, împreună cu izobutilena se adaugă izoprenul, în cantitățile menționate. Butilcauciucul are o bună rezistență la mulți agenți chimici, la solvenți și la oxidare. Datorită acestor calități, butilcauciucul este folosit la confecționarea camerelor de aer din industria anvelopelor. Butilcauciucul clorurat este folosit ca adeziv. În sfîrșit, policloroprenul (neoprenul), obținut prin polimerizarea în emulsie apoasă în prezența persulfatului de potasiu drept catalizator este cel mai vechi cauciuc sintetic. El are o bună rezistență la uleiuri și la căldură și este folosit pentru garnituri, benzi transportoare, cabluri și la fabricarea unor adezivi.

Hydroc. Proc. nr. 5/1980. M. L.

• tehnico-științifice

Tendințe în fabricarea anhidridei maleice

Pînă în prezent, benzenul constituie materia primă de bază în fabricarea anhidridei maleice, dar creșterea prețurilor hidrocarburilor aromatice din ultimii șapte ani, ca urmare a creșterii prețului țițeiului, i-a determinat pe producătorii de anhidridă maleică să-și îndrepte atenția spre alte materii prime mai accesibile și, în special, spre fracțiunea C_4.
Folosind un reactor cu fascicul tubular, umplut cu catalizator în pat fix, se pot folosi la fabricarea anhidridei maleice următoarele materii prime: benzen; *n*-butene după separarea izobutenei; fracțiune C_4; *n*-butan; fracțiune C_5; fracțiunea C_4, în care izobutena este oxidată la metacroleină. Folosind o reacție în fază lichidă, se poate folosi ca materie primă o fracțiune C_4 în care izobutena se condensează cu metanolul, cu obținerea de *terț*-butilmetileter, care se hidratează la butanol terțiar. Dintre toate materiile prime ce pot fi luate în considerare la fabricarea anhidridei maleice, teoretic, butadiena apare a fi cea mai avantajoasă, datorită selectivității mari pe care o prezintă la oxidare, dar prețul acesteia și utilizările importante pe care le are au orientat pe producători spre o materie primă mai ușor accesibilă și, totodată, mai ieftină, și anume spre fracțiunea C_4 obținută de la cracarea benzinei, după extracția prealabilă a butadienei. În aceste condiții, fracțiunea C_4 conține 44—49% *i*-butene, aceeași proporție de *n*-butene, 2—3% *i*-butan și 6—8% *n*-butan.
Pentru separarea izoparafinelor de *n*-parafine se folosesc site moleculare. Dar cel mai interesant și mai atractiv procedeu apare cel care folosește fracțiunea C_4

lipsită de butadienă, dar fără separarea izobutanului. Studiile făcute cu privire la oxidarea acestor fracţiuni au dus la concluzia că reactivitatea atomului de carbon terţiar este de 1 000 de ori mai mare decît a legăturii olefinice, aşa încît la o oxidare parţială a *n*-butenei, *i*-butena este oxidată total. Datorită acestei situaţii s-au conceput procedee de „separare reactivă", în care *i*-butena este adusă în condiţii de reacţie, în timp ce *n*-butena rămîne inactivă.

În funcţie de catalizatorul folosit şi de condiţiile de reacţie stabilite, amestecul de *i*-butene şi *n*-butene poate fi transformat în butadienă (selectivitate maximă 78,6%) sau metacroleină (selectivitate maximă 83,5%), folosind un catalizator pe bază de fosfor şi molibden. Experienţele practice au dus la concluzia că este foarte greu să se obţină un grad de conversie ridicat la *n*-butene, împiedicîndu-se totodată total oxidarea izobutenei, deoarece s-a ajuns la concluzia că este mai eficientă producerea simultană a metacroleinei cu cea a anhidridei maleice. În mod practic, în proces are loc o oxidare a *i*-butenei la metacroleină, iar după ce aceasta este separată, gazele rămase, cu un conţinut de 14,3% *i*-butene, 56,7% butadienă şi 29% *n*-butan, sînt supuse oxidării la anhidridă maleică. Metacroleina rezultată este oxidată în continuare la acid metacrilic, care este folosit la sinteza metacrilatului de metil.

În procedeele de separare chimică a izobutenei, aceasta se poate hidrata reversibil la alcoolul butilic terţiar, cu recuperarea unui amestec de *n*-butene, butan şi *i*-butenă nereacţionată. Procesul de hidratare are loc în faza lichidă în prezenţa acidului sulfuric, drept catalizator. În alte variante se poate folosi drept catalizator acidul clorhidric în amestec cu o clorură metalică. *Terţ*-butilalcoolul rezultat poate fi descompus termic la izobutenă. O altă cale de separare chimică a *i*-butenei constă din oxidarea ei în fază gazoasă la acid metacrilic.

Ca urmare a limitării tot mai severe a utilizării tetraetilplumbului ca adaos antidetonant al benzinelor, utilizarea ca agent antidetonant a metil-*terţ*-butileterului cîştigă tot mai mult teren. Pentru obţinerea acestuia, amestecul de butene şi metanol este introdus într-un reactor tubular cu pat fix, în care reactanţii în fază lichidă vin în contact cu catalizatorul, alcătuit dintr-o răşină acidă pe bază de polistiren-policlorură de vinil. Reacţia, uşor exotermă, decurge în condiţii blînde de temperatură.

Dacă în locul fracţiunii C_4 se foloseşte ca materie primă *n*-butanolul recuperat din gazele de rafinărie, catalizatorii utilizaţi sînt aceiaşi, dar condiţiile de reacţie sînt mai severe. În ceea ce priveşte utilizarea fracţiunii C_5 pentru obţinerea anhidridei maleice, ca: ciclopentena, 1,3-pentadiena, *n*-pentena etc., cercetările sînt abia la început.

Reactoarele multitubulare folosite pentru obţinerea anhidridei maleice au capacitatea de 20 000 t/an şi au următoarele caracteristici:

— lungimea fasciculului 3,2 m;
— diametrul interior al ţevii 25 mm;
— numărul de ţevi 20 000;
— diametrul granulelor de catalizator 5 mm.

În tabelul 1 se indică costurile unei tone de anhidridă maleică obţinută prin diferite procedee, în mărci vestgermane, în preţuri 1979:

Noul procedeu se bazează pe proprietatea membranelor polimerice de a separa selectiv dintr-un amestec speciile moleculare diferite. În prezent, membranele confecţionate din astfel de fibre, avînd o suprafaţă maximă de separare într-un volum minim, sînt livrate în ambalaje modulate sub denumirea de PRISM Separator System.

Tabelul 1

	Din benzen pat fix	Din *n*-butene pat fix	Din *n*-butene pat fluidizat	Din *n*-butene pat fix
Valoarea investiţiei, mil.	30,8	36,5	34,1	36,5
Preţul materiei prime/t	950	300	300	350
Energie electrică, kWh/t	1200	1900	1900	1900
Cost energie electrică/t	84	133	133	133
Apă de răcire, m^3/t	200	350	350	350
Cost apă de răcire /t	16	28	28	28
Debitare abur, t/t	— 3,7	— 2	—21	— 2,2
Valorificare abur /t	—59,2	—32	—336	—35,2
Apă tehologică, m^3/t	7,5	5	26	0,5
Cost apă tehnologică /t	12,5	8,35	43,4	10,9
Manopera /t	28	28	28	28
Catalizator /t	27	45	45	45
Cheltuieli de întreţinere /t	61	73	78,2	73
C.G.I. /t	81	81	81	81
Dobînzi /t	231	273	255	280
Cheltuieli de cercetare, desfacere, /t	431	207	227,7	227
Cost total /t	2587	1244	1348,3	1361

Din examinarea acestor costuri, rezultă că procedeul convenţional de fabricare a anhidridei maleice pornind de la benzen prezintă costuri practic duble în comparaţie cu celelalte procedee care folosesc fracţiunea C_4, deşi consumul de utilităţi atît în valoare absolută, cît şi în costuri, este mai mic la procedeul de oxidare a benzenului. Aceste diferenţe între costurile procedeelor ce folosesc hidrocarburi liniare şi cele ce folosesc benzenul se datoresc, în special, preţului benzenului, care la nivelul anului 1979 a fost de circa trei ori mai mare decît al tuturor fracţiunilor C_4.

Din această cauză, noile instalaţii pentru fabricarea anhidridei maleice se orientează spre fracţiunea C_4, care permite obţinerea produsului finit la un cost pe jumătate faţă de cel rezultat la anhidrida maleică din benzen, deşi investiţia este cu 15—20% mai mare în cazul folosirii de fracţiuni C_4.

Hydroc. Proc., iun. 1980.

M. L.

Progrese în petrochimie

Pentru recuperarea hidrogenului din gazele reziduale rezultate din procesele de prelucrare a ţiţeiului sau a derivatelor acestuia, s-a pus la punct un nou procedeu de separare a acestora cu ajutorul fibrelor de sticlă. Ele sînt folosite pe scară industrială de circa trei ani, şi rezultatele obţinute permit să se tragă concluzia că procedeul de separare a hidrogenului cu ajutorul membranelor din fibre de sticlă prezintă largi perspective de utilizare.

Forţa de separare a speciilor moleculare diferite constă în diferenţa de presiune parţială a fiecărei specii faţă de partea opusă a suprafeţei membranei. Hidrogenul, avînd volumul molecular cel mai mic, are cea mai mare viteză de trecere. Pe locul al doilea se situează heliul, iar pe locul al treilea, bioxidul de carbon. Gazele cu o viteză mică de permeaţie prin membranele din fibre de sticlă sînt metanul, etanul, azotul, oxidul de carbon şi oxigenul.

Pentru separarea hidrogenului dintr-un amestec de gaze, acestea sînt introduse pe la partea exterioară a membranei, ce are forma unui cilindru, din care hidrogenul şi celelalte gaze cu viteză de permeaţie mare trec prin membrană în interiorul acesteia, în timp ce gazele cu viteză de permeaţie mică se scurg de-a lungul membranei, fără să o traverseze. Compoziţia produselor separate depinde de viteza cu care gazele trec pe unitatea de suprafaţă a membranei, hidrogenul de înaltă puritate fiind obţinut la viteze mari de trecere, dar cu randamente de recuperare relativ mici. Folosind viteze mici de trecere sau suprafeţe mari, puritatea gazelor separate se reduce.

Pînă la apariţia acestui procedeu de separare, peste 50% din cantitatea de hidrogen rezultată din procesele de reformare catalitică erau arse sub formă de gaze combustibile, în timp ce hidrocarburi valoroase erau folosite la reformare pentru obţinerea hidrogenului. În viitor, criza de hidrogen se va face şi mai resimţită în rafinării datorită atît faptului că ponderea ţiţeiurilor sulfuroase va spori,

situație în care necesarul de hidrogen pentru desulfurare va crește, cît și faptului că în viitor se vor folosi în măsură mai mare țițeiuri grele, cu un conținut mai redus de hidrogen.
Gazele care rezultă din procesul de cracare catalitică pot fi supuse extracției de hidrogen cu ajutorul membranelor de sticlă. Costul unui picior cubic de hidrogen crește de la 7 cenți, la un grad de recuperare de 50%, la 15 cenți, în cazul unui grad de rupere de 65%.

★

Pentru chimizarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri, procedeul Exol N folosește ca solvent de extracție N-metipirolidona. Acest procedeu, experimentat acum cinci ani, a cunoscut în ultimul timp o largă răspîndire. Procesul de extracție decurge în două etape: prima în care materia primă este amestecată cu solventul și apoi separată în două faze: rafinatul și soluția de aromate în N-metilpirolidona. A doua etapă constă din recuperarea solventului. În instalațiile noi extracția este condusă într-o coloană cu mai multe trepte de extracție în contracurent. Distilarea, care are ca obiect principal recuperarea, este de asemenea o operație-cheie a procedeului Exol N, întrucît decurge cu consumuri energetice minime.
Soluțiile constructive adoptate pentru realizarea coloanei de extracție sînt originale, deoarece talerele folosite trebuie să asigure o extracție lichid—lichid eficientă între două faze care pot emulsiona cu ușurință, iar materia primă destinată purificării are, în funcție de necesitate, densități și viscozități diferite de la un interval la altul, situație în care instalația trebuie să fie foarte flexibilă.
În ceea ce privește recuperarea solventului, instalația respectivă a fost astfel concepută încît să asigure un grad de recuperare de minimum 99,99%.

★

Pentru creșterea producției de benzine cu indice octanic ridicat, Institutul francez de petrol a pus la punct un procedeu catalitic de dimerizare a propilenei în fază lichidă, denumit procedeul Dimersol. Inițial acest procedeu a fost conceput pentru a dimeriza *n*-butilenele rezultate ca produse secundare de la fabricarea etilenei prin piroliză. Dimerul etilenei constituie o materie primă valoroasă pentru industria de plastifianți. Pe de altă parte, lipsa de benzine cu indice octanic ridicat și fără tetraetilplumb a dus la necesitatea dimerizării olefinelor C_3—C_4.
În prezent, pe baza experienței acumulate într-o instalație industrială, se poate afirma că fracțiunile ce pot fi folosite într-o instalație Dimersol pot conține propan, acesta nedăunînd procedeului, întrucît nu intră în reacție. Aceste fracțiuni, așa cum rezultă de la cracarea catalitică, sînt supuse debutanizării, apoi tratate cu dietanolamină, pentru eliminarea hidrogenului sulfurat, și apoi prin procedeul Merox, pentru eliminarea mercaptanilor.
Compoziția gazelor care sînt folosite ca materie primă în procedeul Dimersol este următoarea:

— etan	0,2% mol
— propan	33,4% mol
— propene	66,1% mol
— *i*-butan	0,3% mol
— apă	3 p.p.m.
— acetilenă	15 p.p.m.
— sulf	5 p.p.m.
— butadienă	10 p.p.m.

Materia primă cu această compoziție este introdusă în reactor în fază lichidă împreună cu catalizatorul, care este solubil în aceste fracțiuni. Temperatura de lucru este cea a mediului ambiant, iar presiunea de lucru este astfel reglată încît să se mențină în fază lichidă toate fracțiunile C_3. Procesul de dimerizare a propilenei este ușor exoterm, căldura de reacție fiind preluată cu ajutorul unui schimbător de căldură, ce preia o parte din masa de reacție pe la baza reactorului și o recirculă. Scopul acestei recirculări este menținerea constantă a temperaturii de reacție. După terminarea reacției, pe la partea superioară se evacuează produsele de reacție, care sînt trimise într-un vas cu dispozitiv de amestecare, unde au loc neutralizarea, respectiv descompunerea catalizatorului. De aici, fracțiunea lichidă este supusă spălării cu apă. După spălare, dimerul propilenei (dimat) este introdus într-o instalație de stabilizare, în care are loc eliminarea propilenei nereacționate și a propanului, care sînt valorificate.
Dimerul conține 80% hidrocarburi C_6, 17,6% hidrocarburi C_9 și 2,4% hidrocarburi C_{12}. Acest produs are un indice octanic de minimum 96,5, iar randamentul în dimat este în volum de 44,92% și, respectiv, de 60,16% gr.
Procedeele de alchilare a propilenei cu *i*-butanul duc la benzine cu indice octanic mai mic (91), implică investiții mai mari și prin ele se obțin benzine cu costuri mai mari.
În tabelul de mai jos se indică comparativ, în dolari, în prețuri 1980, investiția necesară prelucrării a 2 000 barile pe zi fracțiune C_3—C_4 prin procedeul Dimersol și prin alchilare, precum și costurile de prelucrare pe barilă de materie primă.

	Procedeul Dimersol	Alchilare
Investiția totală	1 300 000	7 400 000
Costul prelucrării, $/barilă de materie primă	0,80	5,80

Din datele prezentate rezultă că procedeul Dimersol prezintă o investiție specifică redusă și cheltuieli de industrializare minime. Singura fază în care se consumă căldură este cea de stabilizare a dimatului. În prezent sînt în curs de experimentare noi îmbunătățiri ce se vor aduce noilor instalații, numărul acestora fiind în creștere, datorită necesității de a se obține în cantități tot mai mari benzine cu indice octanic superior, fără adaos de tetraetil plumb.

Hydroc. Proc., mai 1980

M.L.

Progrese în domeniul chimizării cărbunilor

După ce în anii trecuți Departamentul energiei din S.U.A., în colaborare cu compania Gulf Oil Corp., a pus la punct un procedeu de rafinare a cărbunilor cu ajutorul solvenților, denumit SRC(I), din care rezultă, în special, un combustibil solid cu un conținut sensibil redus de cenușă și sulf, același grup de cercetători au elaborat un nou procedeu de chimizare a cărbunilor, din care ca produse principale se obțin fracțiuni lichide, iar ca produse secundare, hidrocarburi inferioare, ce pot fi transformate în olefine (procedeul SRC(II)—
Realizarea unei instalații pe baza procedeului SRC (II) cu o capacitate de prelucrare de 30 000 t/zi cărbune, ar duce la obținerea, ca subprodus, a unei cantități suficiente de etan și propan pentru a se produce anual 500 000 t etilenă, principalele produse ale instalației de chimizare a cărbunelui fiind hidrocarburile aromatice, fenolul, crezolii și naftalina. Întrucît procedeul SRC (II) se prevede a fi realizat la nivelul anului 1990, fabricarea de etilenă și de hidrocarburi aromatice prin procedeul SCR (II) apare competitivă cu cea din fracțiuni petroliere.
În etapa actuală, reintrarea cărbunelui ca materie primă în industria chimică devine pe plan mondial, o realitate. Astfel, compania nordamericană Eastman Kodak a anunțat recent că va construi în viitorul apropiat o instalație pentru fabricarea anhidridei acetice pornind de la cărbuni. Experții apreciază că în deceniul al nouălea numărul uzinelor carbochimice va spori considerabil, deși numai în urmă cu cinci ani unii dintre aceștia nu vedeau posibilă dezvoltarea unei industrii carbochimice înainte de sfîrșitul acestui secol.
În procedeul SRC(I) cărbunele este dizolvat cu solvent și hidrogenat la temperaturi de 400—450°C, urmat de filtrarea substanțelor anorganice ce constituie cenușa. Datorită faptului că compușii anorganici au un conținut ridicat de sulf, cărbunele astfel prelucrat, după eliminarea solventului, este de o calitate superioară, putînd fi folosit drept combustibil, fără să polueze mediul înconjurător. În procedeul SCR(II), care este similar

procedeului SRC(I), printr-o eliminare mai intensă a cenușii, care se separă de masa de cărbune dizolvată, acționează ca un catalizator care contribuie la intensificarea hidrogenării și, deci, la o creștere a cantității de hidrocarburi lichide din aceeași masă de cărbune. În procedeul SRC(II) produsele lichide se separă de cenușă prin distilare, și nu prin filtrare ca la procedeul SCR(I). Șlamul de cenușă rezultat de la distilare este gazificat, pentru obținerea de hidrogen necesar în proces. Procedeul SCR(II) a fost experimentat în două instalații-pilot; una cu o capacitate de prelucrare de o tonă de cărbuni pe zi și alta, cu o capacitate de 500 t/zi. În prezent, întrucît instalațiile industriale se preconizează a dispune de o capacitate de 30 000 t/zi, se prevede construirea unei instalații semiindustriale cu o capacitate de prelucrare de 6 000 t/zi cărbune. La o capacitate de prelucrare de 30 000 t/zi cărbune zilnic, cît se preconizează a avea instalația industrială, se prevăd următoarele producții zilnice:

— gaze combustibile	444 10^6 picioare cubice
— etan, propan	35390 barile
— butan	2730 barile
— fracțiune C_5	23760 barile
— combustibil ușor	23130 barile
— combustibil greu	19210 barile

Din combustibilii lichizi se pot separa benzenul, toluenul, xilenii, fenolul, crezolii și naftalina, iar etanul și propanul pot fi folosite la fabricarea etilenei (500 000 t/an) și a propilenei (50 000 t/an). Producția anuală de aromatice a unei instalații industriale atinge 450 000—680 000 t/an, în funcție de faptul dacă se extrag hidrocarburile aromatice numai din combustibilul ușor sau din toată fracțiunea de combustibili. Cantitatea de fenol ce se poate extrage anual atinge 130 000 t, cea de crezoli 220 000 t/an, iar cea de naftalină 29 000 t/an. Desigur aceste cantități variază în limite destul de largi în funcție de natura combustibilului utilizat.

Amestecul de etan-propan rezultat prin procedeul SRC(II) conține în medie cîte 50% din fiecare din cei doi componenți, situație în care prin piroliză se obține un amestec de gaze conținînd 58,34% etilenă, 6% propilenă, 21,6% metan, 2,6% butadienă, 1,7% fracțiuni C_4, altele decît butadienă, 4,9% hidrogen și 4,9% alte fracțiuni.

Din punct de vedere economic, dacă se ia în calcul cărbunele cu prețul de 32 dolari/t (1,25 dolari pentru $1 \cdot 10^6$ Btu) fracțiunea C_2—C_4 revine la 0,30 dolari/kg etilenă față de 0,34 dolari/kg gazele naturale, iar costul total al etilenei revine la 0,44 dolari/kg din cărbune, față de 0,48 dolari/kg din gaze naturale, situație ce confirmă pe deplin competitivitatea procedeului SRC(II).

În ceea ce privește obținerea aromaticelor din cărbune, acestea revin în amestec la 0,87 dolari/galon, față de 1,22 dolari pe galon din fracțiuni petroliere.

Calculele de eficiență economică enumerate duc la concluzia că încă la nivelul prețurilor din anul 1978 produsele petrochimice obținute din prelucrarea țițeiului au costuri mai mari decît dacă s-ar obține prin prelucrarea cărbunelui, situație ce confirmă procedeului SRC(II) o competitivitate pe care viitorul o va accentua.

Hydroc. Proc., mai 1980.

M.L.

Rășini poliester — policarbonat rezistente la căldură

Societatea Mitsubishi Chemical Industries a pus la punct tehnologia de obținere a unei rășini pe bază de poliester-policarbonat rezistentă la căldură prin copolimerizarea acidului tereftalic și a bis-fenolului. Societatea va construi o instalație-pilot pentru acest produs. Noua rășină are următoarele caracteristici favorabile: temperatura de deformare termică este de 160—170°C; în comparație cu policarbonatul, rezistența la șoc a rășinii este mai puțin dependentă de grosime; tonurile coloristice sînt similare cu cele ale policarbonatului; rezistența la solvent este mare.

Japan Chemical Week 21,, nr. 1055, 1980, p. 1.

L. B

Întîrzietor de flacără pe bază de fosfor roșu în formă de pelete

Recent, societatea Rin Kagaku Kogyo K.K. a pus la punct peletizarea unui agent neinflamabil pe bază de fosfor roșu, pentru a fi utilizat în rășinile termoplastice.

Experiențele efectuate au dat rezultate satisfăcătoare în cazul utilizării lui în PVC moale, rășini ABS, polietilenă și rășini poliamidice. De asemenea, poate fi introdus și în polipropilenă și naylon 66

Japan Chemical Week, 21, nr. 1055, 1980, p. 1

L.B.

Efectul agenților activi de suprafață asupra stabilității termice a azotatului de amoniu

S-au făcut încercări privind stabilitatea termică relativă a NH_4NO_3 care conține 0,3% $(NH_4)_2SO_4$ și NH_4NO_3 tratat cu amine cu greutate moleculară mare din seria alifatică normală, produse reziduale de la fabricarea sulfanolului și a acizilor alifatici.

Toți agenții activi de suprafață încercați au eficacitate în reducerea tendinței de aglomerare a NH_4NO_3. Temperatura de descompunere termică nu a scăzut cînd NH_4NO_3 a fost tratat cu agenții activi de suprafață cercetați, cu excepția produselor reziduale de la fabricarea aminelor. În acest ultim caz temperatura de descompunere a scăzut cu 8°C. Aceasta este acceptabil pentru utilizări industriale. Energiile de activare au rămas aproximativ aceleași la adăugarea tuturor agenților activi de suprafață cu excepția acizilor alifatici. Adăugarea de 0,1% acizi alifatici a cauzat o reducere a energiei de activare cu 8 kcal/moli.

Fertilizer Abstracts, 13, nr. 11, 1980, p. 325

L.B.

Un nou proces de gazificare a cărbunelui

Un proces nou de gazificare a cărbunelui care va fi denumit „procesul de gazificare în baie de fier" a fost anunțat de societatea japoneză Sumitomo Metal Industries Ltd.. Prin acest proces, cărbunele se descompune în carbon și hidrogen prin suflarea lui sub formă de pulberi fine în partea din interior a cuptorului de gazificare care este din fier; se recuperează oxidul de carbon și hidrogenul după ce a acționat oxigenul asupra carbonului rezultat.

În februarie 1980 societatea Sumitomo Metal a construit o instalație de încercare care se bazează pe acest proces (capacitatea de tratare a cărbunelui: 60—80 t/zi). Societatea planifică să construiască instalații bazate pe acest proces la Kashima (1000—1500 t/zi) Wakayama (1000 t/zi) și Kokura (400 t/zi).

Japan Chemical Week, 21, nr. 1060, 1980, p. 2.

L.B.

O nouă tehnologie pentru fabricarea DMF

Societatea Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. a pus la punct o nouă tehnologie pentru fabricarea DMF (N,N-dimetilformamida) din metilamina. Dimetilamina, materia primă pentru fabricarea DMF-ului, se produce din metanol și amoniac și ca produse secundare se produc monometilamina și trimetilamina. În consecință trebuie să se separe dimetilamina de monometilamina și trimetilamina și apoi să se prepare DMF din dimetilamina separată.

Noua tehnologie permite fabricarea DMF fără separarea de produsele secundare, înlăturînd astfel procesul convențional de separare.

Mitsubishi Gas Chemical va construi o instalație pilot anul viitor și intenționează să exporte tehnologia în Europa și America.

Japan Chemical Week, 21, nr. 1059, 1980, p. 2

L.B.

* * *

· cooperare - dezvoltare

Societatea Takeda Chemical Industries în colaborare cu Miyoshi Oil and Fats Co. au dezvoltat un tip complet nou de săpun praf, care are o abilitate mai mare de curățire decît detergenții sintetici și nu fac hainele să aibă un aspect galben.

Recent, în Japonia s-a cerut înlocuirea detergenților sintetici care conțin fosfor, cu săpun praf.

Noul săpun este de tip combinat în care se combină un zeolit sintetic cu un agent activ de suprafață disponibil-COOA. Acesta prezintă o abilitate mai mare de curățire în apă de 7°C sau în apă dură; produce mai puțină spumă și este ușor de clătit.

Japan Chemical Week, 21, nr. 1055, 1980, p. 6

L.B.

Societatea Rhône-Poulenc din Franța, cea mai mare producătoare de metionină ca aditiv pentru hrana animalelor va construi în U.R.S.S. o instalație pentru producerea acestui important aminoacid. Instalația va avea o capacitate de 210 000 t/an și va fi construită la nord de Volgograd. Tehnologia care se utilizează a fost pusă la punct de Rhône-Poulenc împreună cu Produits Chimiques Ugine Kuhlman și va consta dintr-un proces continuu care elimină o treaptă față de alte tehnici de producere a metioninei, fiind astfel mai eficientă din punctul de vedere al energiei.

Materiile prime necesare pentru proces includ propilena și metilmercaptanul care reacționează pentru a produce acroleină. Toată producția acestei noi instalații va fi utilizată în U.R.S.S.

European Chemical News, 35, nr. 948, 1980, p. 47

L.B.

În Filipine se va construi o instalație nouă care va produce îngrășăminte fosfatice și sulfat de amoniu. Pentru construirea acestei instalații vor contribui 4 societăți separate din Europa, S.U.A. și Japonia. Instalația va fi gata în a doua jumătate a anului 1983.

Ea va fi construită la Isabil și va include o instalație de 153 000 t/an sulfat de amoniu sintetic. Instalația de îngrășăminte fosfatice și NPK va produce superfosfat triplu, fosfat diamonic și îngrășăminte complexe de tipul 16—20—0 și 15—15—15. Capacitatea totală de producție se va ridica la 330 000 t/an, și va conține și construcția unui topitor mare de cupru care va produce aproximativ 400 000 t/an acid sulfuric. O mare parte a produselor (aproximativ 80% din total) vor fi disponibile pentru export.

Fertilizer International, nr. 135, 1980, p. 4.

L.B.

A doua fază a complexului de îngrășăminte a lui Iser Isadami Kimya Sanayii Kuruluslari (Iskur)/Bandirma Gübre Fabrikalari (Bagfas) la Bandirma este aproape intrată complet în funcțiune. Cele 3 instalații rămase care sînt capabile să producă 145 000 t/an P_2O_5 acid fosforic, 150 000 t/an fosfat diamoniacal și 150 000 t/an îngrășăminte complexe au intrat de curînd în exploatare. O instalație de 40 000 t/an sulfat de amoniu a intrat în funcțiune în martie 1980, iar instalația de acid sulfuric de 495 000 t/an a intrat în funcțiune în 1979. Instalațiile de îngrășăminte sînt exploatate de Bagfas, iar instalațiile de acid de Iskur.

Societatea Uhde din R. F. Germania a completat prima fază a complexului pentru Bagfas în 1973 care la început a constat dintr-o instalație de superfosfat simplu, dar mai tîrziu a fost convertită într-o instalație de superfosfat triplu de 92 000 t/an P_2O_5.

Fertilizer International, nr. 137, 1980, p. 11

L.B.

În Uzbekistan la Chirchik societatea Snia Viscosa din Italia a construit o instalație de caprolactamă de 80 000 t/an.

În afară de produsul principal, noua instalație va produce pînă la 330 000 t/an sulfat de amoniu ca produs secundar fiind cea mai mare producătoare de sulfat din U.R.S.S. În Chirchik se află de asemenea un complex mare de îngrășăminte cu azot.

Fertilizer International, nr. 137, 1980, p. 11

L.B.

Pentru prima oară în lume, Societatea Nissane Chemical Industries Ltd., va produce alcool nonilic (Novanol) care va fi utilizat ca materie primă pentru plastifianți.

Instalația va fi construită la fabrica Sodegaura și va avea o capacitate de 20 000 t/an. Tehnologia pentru fabricarea nonanolului a fost luată de la IFP din Franța.

Japan Chemical Week, 21, nr. 1058, p. 2 L.B.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A STREPTOMICINEI
Brevet R.S.R. nr. 67388

Invenția se referă la un procedeu de obținere a streptomicinei cu activitate superioară.

Procedeu de obținere a streptomicinei, în vederea realizării unei activități miligramice mari, precum și a unei bune toleranțe, se introduce în mediul de biosinteză la vîrsta de 90 — 110 h a culturilor un agent care împiedică formarea manozidostreptomicinei ales dintre clorură de calciu, asparagină sau glutamină sub formă de soluție în proporție de 0,0025 — 0,25% la volumul de mediu.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— realizează un randament global superior de 70 — 75%;

— streptomicina obținută este de calitate superioară, avînd o activitate miligramică de peste 750 /mg, toleranță bună și cenușă sub 1%.

Dosar nr. 86954 Int. Cl.[2]: C 12 D 9/16

Data înregistrării: 13.07.1976 **Titular:**
Data publicării: 15.07.1979 Întreprinderea de antibiotice, Iași —

din țările socialiste

Evoluția producției de îngrășăminte chimice în țările socialiste

Ca urmare a numeroaselor instalații ce vor fi puse în funcțiune în Uniunea Sovietică în următorii ani, se apreciază că la mijlocul deceniului al nouălea producția de îngrășăminte cu azot va atinge 13 mil. t N/an, față de 9 300 000 t N în anul 1979. Cei mai mari indici de creștere a producției va cunoaște ureea, la care capacitatea totală de producție în anul 1982 va fi cu circa 50% mai mare decît în anul 1980. Paralel se va dezvolta producția de îngrășăminte complexe, care va spori cu 7 mil. t, ca urmare a punerii în funcțiune a noilor capacități de producție pînă la sfîrșitul anului 1981.

De asemenea odată, cu dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot se prevede și o dezvoltare a producției de îngrășăminte fosfatice, în vederea creșterii cantităților de îngrășăminte de ambele tipuri folosite în agricultură.

În primul trimestru al anului 1980, producția de îngrășăminte chimice a Uniunii Sovietice a atins 26,3 mil. t, marcînd o creștere de 21% față de aceeași perioadă a anului 1979. Creșteri de producție de 9% s-au obținut în aceeași perioadă în industria de materiale plastice și fibre sintetice; producția de acid sulfuric a atins în trimestrul întîi al anului 1980 5,9 mil. t, marcînd o creștere de 7% față de aceeași perioadă a anului 1979, iar producția de antidăunători și de sodă caustică a cunoscut un indice de creștere de 5%.

În R. P. Bulgaria, în acest an, urmează a fi puse în funcțiune două noi instalații de uree, și anume, una la Varna și alta la Vrața, care vor mări producția de îngrășăminte cu azot cu 220 000 t N/an. O parte din producție va fi destinată exportului.

În R. D. Germană, în anii 1981—1982, se vor pune în funcțiune două noi instalații de azotat de calciu și amoniu, una la Rostock și alta la Schwedt, care vor contribui la suplimentarea producției de azotat de calciu și amoniu cu 300 000 t N/an. O parte a producției ce se va realiza în noile instalații se preconizează a se exporta.

În R. P. Polonă, vor fi puse în funcțiune în acest an noi instalații la complexul de uree și fosfat de amoniu de la Police. În acest an nivelul producției de îngrășăminte cu azot al acestui complex, va fi de 115 000 t N sub formă de îngrășăminte cu azot și 150 000 t amoniac.

În R. P. Chineză, producția de îngrășăminte cu azot a cunoscut o creștere importantă în anul 1979, atingînd 8,82 mil. t N, iar cea de îngrășăminte fosfatice a atins 1,82 mil. t P_2O_5. În cursul anului 1979 au fost puse în funcțiune noi capacități de producție pentru fabricarea îngrășămintelor, totalizînd 820 000 t. Paralel cu creșterea producției, s-a mărit și consumul de îngrășăminte la hectar, atingînd în anul 1979 109 kg. Sporul de consum de îngrășăminte a dus la o creștere a producției agricole în mod corespunzător.

Nitrogen, 126/1980

* * *

brevete

MUTANTĂ NOCARDIA ICCF — DZ_2 — 505

Brevet R.S.R. nr. 65096

Invenția de față se referă la o nouă tulpină de Nocardia, producătoare de rifamicină B și SV.

Mutanta Nocardia ICCF—DZ_2—505, este o tulpină producătoare de rifamicină care pe mediile de cultură prezintă colonii rotunde, cu striuri radiale, pigmentate în corai, cu un bogat miceliu aerian alb, pigmentează substratul în brun-închis pînă la deschis înspre galben cu reflexe verzui și care a fost obținută prin hibridare între Nocardia lurida 3840 și Nocardia species, hibridare combinată cu acțiunea unor factori mutageni și anume rifamicina SV și 3-formilrifamicina SV în concentrații de la 10 000 — 100 000 gama/ml și cu radiații ultraviolete.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— realizează o nouă mutantă producătoare de rifamicine, îmbogățind gama posibilităților de obținere a rifamicinelor antibiotice prețioase pentru terapeutică.

Dosar nr.: 83339
Data înregistrării: 06.09.1975
Data publicării: 29.11.1979
Int. Cl.2: C 12 D 9/00
Titular:
Întreprinderea de antibiotice Iași

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI 2,5-DIAMINO-BENZENSULFONIC

Brevet R.S.R. nr. 67424

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a acidului 2,5-diaminobenzensulfonic, intermediar utilizat la fabricarea de coloranți reactivi pe bază de acid 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic (acid bromaminic).

Procedeu de obținere a acidului 2,5-diaminobenzensulfonic, constă în faptul că se tratează 4-nitroanilina cu pirosulfit de sodiu în apă, la temperatura de 105 — 110°C, timp de 13 — 14 h, se răcește masa la 90°C, se acidulează cu soluție de acid clorhidric 32% HCl în exces, timp de 4 h, apoi se încălzește la 100°C, timp de 2 h, pentru definitivarea reacției și în final se răcește la 20 — 25°C, în timp de 12 h, pentru precipitarea completă a produsului format.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul că se realizează într-o instalație simplă, ușor de manipulat, pornindu-se de la materii prime accesibile.

Dosar: nr. 90170
Data înregistrării: 28.04.1977
Data publicării: 15.07.1979
Int. Cl.2: C 07 C 143/58
Titular:
Întreprinderea de coloranți „COLOROM" — Codlea, județul Brașov

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la integrarea ecuației lui Clapeyron. Se arată că o ecuație relativ simplă pentru calcularea presiunilor de vapori poate fi stabilită din ecuația lui Clapeyron exprimînd raportul $\Delta H/\Delta Z$ ca funcție numai de temperatura redusă. Această ecuație a fost verificată și a dat rezultate foarte bune la stabilirea a 491 de presiuni de vapori, într-un domeniu larg de temperaturi, în cazul a 21 de lichide din diferite clase (polare, nepolare, compuși cu legături de hidrogen, hidrocarburi cu mase moleculare mari). Ea este tot așa de exactă ca și ecuația lui Thek și Stiel pentru stabilirea datelor de presiune de vapori pentru compuși puternic polari și hidrocarburi cu mase moleculare mari, pentru întregul domeniu de temperaturi. În plus, pentru aplicarea ei sînt necesare numai date de constante critice. Cel mai mare avantaj oferit de ecuație este, însă, faptul că, în comparație cu corelațiile din literatură, ecuația permite calcularea lui H de la punctul triplu la punctul critic, pe baza valorilor pentru punctul de fierbere normal, temperatura critică și presiunea critică, pe cînd ecuația lui Chen necesită întreaga curbă de temperaturi de fierbere, iar ecuația lui Watson, o valoare experimentală la o temperatură.

VETERE, A., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 6, iun. 1980, p. 493—499.

E.B.

Adsorbția clorurii de dodecildimetilamoniu pe suprafețele apoase ale unor soluții concentrate de NaCl. Într-o lucrare anterioară, autorii au publicat unele rezultate ale măsurătorilor de tensiune superficială la soluții apoase de NaCl de clorură de dodecildimetilamoniu și au stabilit excesul la suprafață al cationului agentului tensioactiv și al ionilor Na și Cl^- cu ajutorul izotermei de adsorbție a lui Gibbs. S-au folosit concentrații ale soluțiilor de NaCl mai mici de 0,50 m. Coeficienții de activitate medii ale agentului tensioactiv și al NaCl au fost aproximați prin expresia de limitare a ecuației Debey-Hückel. În lucrarea de față s-au extins măsurătorile de tensiune superficială la aceleași soluții, dar mai concentrate. Articolul conține rezultatele experimentale actuale cît și cele din lucrarea precedentă. Coeficienții de activitate medii ai agentului tensioactiv și NaCl au fost aproximați printr-o expresie care satisface principiul lui Brönsted pentru electroliți micști, dar include tăria ionică ca variabilă. S-a constatat că valoarea la saturație a excesului la suprafață al cationului agentului tensioactiv rămîne constantă la concentrații mici, începînd de la 0,10 m de NaCl, dar crește cînd concentrațiile depășesc 0,50 m. Adsorbția ionilor Na^- este negativă la concentrații mici de NaCl, dar crește și devine pozitivă la concentrații peste 0,50 m. Se discută în ce măsură excesul la suprafață al ionilor este influențat de efectul de salifiere.

OZEKI, S. și IKEDA, S., Bull. Chem. Soc. Japan., **53**, nr. 7, iul. 1980, p. 1832—1836.

E. B.

Ecuație pentru calculul coeficienților de activitate a ionilor electroliților tari la concentrații mai mari de 0,1 n. Este prezentată ecuația Debye-Hückel de calcul a coeficientului de activitate a ionilor electroliților tari și se subliniază necesitatea modificării acesteia. Autorul propune înlocuirea termenului $(\Sigma n)^{1/2}$ din ecuație cu $(\Sigma n)^{1/3}/(2\pi a)^{1/2}$, unde $a = (a_+)\ (a_-)^{1/2}$; a_+ și a_- reprezintă diametrul efectiv al ionilor pozitivi și negativi ai unui electrolit simetric și Σn suma numărului ionilor pozitivi și negativi din 1 ml, soluție. Este definit volumul unei celule componente a spațiului fazei care conține o pereche de ioni încărcați cu sarcini opuse. Ecuația modificată a fost testată folosind date din literatură privind HCl, NaCl, KCl, $CuSO_4$ și $ZnSO_4$, constatîndu-se o concordanță bună între datele calculate și cele experimentale.

GHOSH, B. N,, J. Indian Chem. Soc., **57**, nr. 4, apr. 1980, p. 398—401.

I.B.

Date termodinamice ale amestecurilor binare de 1,2-dicloretan cu hidrocarburi aromatice. Au fost măsurate volumele molare în exces V^E la 298,15 și 308,15°K, entalpiile molare în exces H^E la 308,15 și presiunea totală de vapori la 298,15 și 308,15°K a amestecurilor binare de 1,2-dicloretan cu hidrocarburi aromatice. Pentru evaluarea valorilor V^E, H^E și TS^E, conform teoriei propuse de Sanchez și Lacombe, a amestecurilor, în funcție de temperatură și de compoziție, s-a pornit de la datele V^E și H^E ale unui amestec echimolecular, la 308,15°K. S-a ajuns la o concordanță foarte bună între valorile teoretice și cele practice.

NIGAM, R. K., SINGH, P. P., SINGH, K. C., SINGH, M., și MISHRA, R., Can. J. Chem., **58**, nr. 18, 15 sept. 1980, p. 1902—1905.

I.B.

Exemple de aplicare a metodei „Spinning-Drop" pentru determinarea unor tensiuni interfaciale mici. Tensiometrul interfacial Spinning-Drop (picătură rotativă) denumit mai jos SIT, este foarte indicat pentru măsurarea unor tensiuni interfaciale foarte mici; în domeniul $10^{-4} - 1$ mN/m erorile de determinare sînt extrem de reduse. Domeniul de împrăștiere la determinări repetate pe sisteme de zăcăminte este în mărime absolută mai mare decît pentru sisteme definite, dar precizia relativă este suficientă pentru a putea evalua dacă agenții tensioactivi examinați se pretează la procedee terțiare de exploatări petroliere. Metoda SIT permite o determinare rapidă a tensiunii interfaciale în funcție de temperatură: $\gamma = f(T)$. Introducerea și dimensionarea probelor pentru determinări este simplă; sînt necesare cantități mici de probe, ceea ce prezintă un avantaj pentru determinările în serie. Principiul de măsurare este următorul: într-o capilară rotativă se introduc apa conținînd agentul tensioactiv și țițeiul din zăcămîntul vizat. Cîmpul gravitațional produs prin rotație în capilară împinge picăturile de țiței în centrul capilarei. În cazul unor tensiuni interfaciale extrem de mici, picătura de țiței se repartizează de-a lungul axului de rotație. Dacă tensiunea interfacială este extrem de mare, picătura ia o formă sferică. Între aceste două extreme se formează cilindri, ale căror diametre depind de tensiunea interfacială. Acest principiu de măsurare s-a dovedit a fi deosebit de flexibil, așa încît, prin modificări corespunzătoare aduse aparatelor SIT, ele au devenit apte pentru determinări în cazuri cu totul speciale.

BURKOWSKY, M. și MARX, C., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **106(76)**, nr. 15, 18 sept. 1980 p. 433—437.

A. W.

Viscozitățile glicinei și a DL-alaninei în amestecuri de acetonitril-apă între 25 și 40°C. S-au determinat viscozitățile și densitățile relative ale glicinei în amestecuri de acetonitril-apă în proporție de 5, 10, 15 și 20% greutate, la 25, 30, 35 și 40°C. Pentru alanină s-au folosit amestecuri de 5, 15 și 20% greutate, la 30 și 40°C. Viscozitatea relativă a fost calculată cu ajutorul relației: $\eta_r = \eta/\eta_0 = \rho t/\rho_0 t_0$, în care η, ρ și t reprezintă viscozitatea, densitatea și timpul de curgere ale soluției, iar η_0, ρ_0 și t_0 se referă la solvent. Valorile experimentale ale viscozității relative au fost reprezentate grafic folosind metoda celor mai mici patrate în funcție de două constante, B și D și de concentrația soluției. S-a observat o creștere a coeficienților de viscozitate B cu concentrația acetonitrilului și cu temperatura. Au fost calculate volumele molare aparente și valoarea limită a volumelor de curgere.

DEY, N. C., SAIKIA, B. K. și HAQUE, I., Can. J. Chem., **58**, nr. 15, 1 aug. 1980, p. 1512—1515.

I.B.

Constantele vitezei specifice de descompunere în reacții unimoleculare. Conceptul inițial al lui Polanyi și Wigner privind constantele vitezei specifice de descompunere în cazul reacțiilor unimoleculare, este reformulat în termeni cuantici. Se arată că alegerea simplă a oscilației moleculei care provoacă reacția, dă posibilitatea determinării valorilor constantelor de viteză k(E) și a vitezei globale de reacție. Pe baza datelor spectroscopice existente se pot obține rezultate interesante. Sînt prezentate exemple folosind oxidul azotos, bioxidul de carbon, izocianurile de metil, de trideuterometil și de etil, clorura de etil, ciclopropanul, ciclobutanul și etanul.

PRITCHARD, H. O., DIKER, G. M. și YAU, A. W., Can. J. Chem., **58**, nr. 15, 1 aug. 1980, p. 1516—1526.

I. B.

CINETICĂ

Studiul cineticii procesului de descompunere a acidului azotic. S-a cercetat descompunerea termică a soluţiilor cu concentraţiile de 68,4—82% HNO_3 în intervalul termic de 353—368°K. Au fost determinate valorile variaţiei vitezei de descompunere în funcţie de temperatură şi de concentraţia acidului. S-a propus o ecuaţie cinetică care descrie procesul de descompunere termică a HNO_3 şi s-au determinat valorile energiei aparente de activare a procesului.

KUTOVOI, V. V., ATROSCENKO, V. I., MOSKOVCENKO, S. E., Izv. Vissih, Ucebn. Zavad. Him. i Him. tehnol. **23**, nr. 9, sept. 1980, p.1111—1113.

G. G.

Studiul cinetic al reacţiilor 4-nitrobenzofuroxanului cu ioni cianură şi izopropoxid în prezenţă de izopropanol. Au fost efectuate studii cinetice privind reacţiile 4-nitrobenzoduroxanului cu ioni de cianură şi de izopropoxid în alcool izopropilic, în intervalul de temperatură 15—35°C. În ambele cazuri s-a presupus că prima specie identificabilă este un complex σ între carbonul C-7 al nitrobenzofuroxanului şi compusul bazic. Au fost comparate constantele de viteză şi parametrii de activare a formării acestor complecşi σ, cu date privind formarea complecşilor σ între ioni cianură şi izopropoxid şi 1, 3, 5-trinitrobenzen în prezenţă de alcool izopropilic.

MOIR, M. E. şi NORRIS, A. R., Can. J. Chem., **58**, nr. 16, 15 aug. 1980, p. 1691—1696.

I.B.

Cinetica oxidării α-aminoacizilor cu periodat. Periodatul este folosit frecvent ca agent de oxidare selectiv a 1,2-glicolilor, α-hidroxiacizilor, 1,2-dicetonelor, aminoalcoolilor şi a altor compuşi organici. Oxidarea glicinei şi a glicinelor substituite la atomul de azot are loc printr-un atac electrofil al oxidantului la azot, cu formarea unui complex de tranziţie, care se descompune în produse prin intermediul unor derivaţi iminici. Este analizată cinetica oxidării glicinei, alaninei, fenilalaninei, a acidului glutaric şi a acidului aspartic cu periodat în soluţii apoase. S-a constatat că reacţia globală de oxidare este de ordinul 2. Vitezele de oxidare se micşorează cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen. Adăugarea de săruri (KCl, $NaNO_3$, $NaClO_4$) are un efect neglijabil asupra vitezei de reacţie. Sînt prezentaţi şi discutaţi parametrii de activare.

RAO, M. P., SETHURAM, B. şi RAO, T. N., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 2, febr. 1980, p. 149—151.

I.B.

Determinarea D ($C_6F_5CH_2$—Br) folosind ca purtător toluenul. A fost studiată piroliza $C_6F_5CH_2Br$, folosind ca purtător toluenul, la temperaturi de 727—800°C. Constantele de viteză au fost calculate din analiza cromatografică a compusului iniţial nereacţionat la sfîrşitul experienţei. Bilanţul de materiale ponderal pentru compuşii cu brom (HBr şi $C_6F_5CH_2Br$) se verifică cu o eroare de ±2%. În limitele erorilor experimentale, reacţia pare să fie omogenă şi de ordinul întîi. În afară de HBr, produsele principale ale descompunerii termice sînt $C_6F_5CH_3$, $(C_6F_5CH_2)_2$, $C_6F_5CH_2CH_2C_6H_5$ şi $(C_6H_5CH_2)_2$. Pentru reacţia efectuată, ecuaţia Arrhenius se prezintă astfel: $\log k_1\ (s^{-1}) = 14{,}54 \pm 0{,}42 - (225000 \pm 6000)/19{,}1\ T$. Valoarea log A este foarte apropiată de 14,6, recomandată de Benson şi O'Neal pentru descompunerea $C_6H_5CH_2Br$. Valoarea energiei de activare, de 225 ± 6 kJ/mol, pare o evaluare corectă pentru compusul studiat.

KOMINAR, R. J. şi KRECH, M. J., Can. J. Chem., **58**, nr. 18, 15 sept. 1980, p. 1906—1908.

I.B.

Un studiu cinetic cu privire la oxidarea parţială a propenei la acroleină. Într-o cercetare anterioară a fost studiat un nou catalizator pentru oxidarea propenei la acroleină. Catalizatorul constă dintr-o matrice de molibdat de fier dopat cu o cantitate mică de bismut. În studiul prezentat, folosind acelaşi catalizator precum măsurători cinetice integrale, a fost dezvoltat un model de reacţie. Studiul cinetic a fost efectuat cu o programare secvenţială a experienţelor. Rezultatele obţinute au condus la stabilirea unei ecuaţii cinetice care este asemănătoare celei stabilite în cazul catalizatorilor bazaţi numai pe Bi_2O_3—MoO_3. Ele indică totodată importanţa minimizării numărului de experienţe preliminare la cele suficiente pentru determinarea limitelor celei mai mari regiuni experimentale şi pentru estimarea gradelor de libertate ale diferitelor măsurători.

EL-SAWI, M., PROCOPIO, A., GIORDANO, G., RULLO, P. şi TRIFIRO, F., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 6, iun. 1980, p. 487—492.

E. B.

Strategii ale unor experienţe cinetice cu catalizatori dezactivaţi. Numai cu puţine excepţii, dezactivarea catalizatorilor este accesibilă prin mecanisme chimice şi fizice ale unei interpretări cinetice. Dar expresiile pentru reacţiile în fază gazoasă, catalizate heterogen, pot fi derutante, inutile sau incomplete dacă nu ţin seamă de modificările de activitate şi de selectivitate ale catalizatorului. În articol se discută aspecte ale cineticii separabile şi neseparabile. Pentru o modelare cinetică completă trebuie efectuate măsurători controlate de concentraţii, în reactoare lipsite de gradient. Prin sesizarea influenţelor concentraţiei şi ale activităţii se pot stabili strategii pentru testarea legilor de viteză ale reacţiilor, înainte de modelarea acestora, pentru separare în termeni de cinetică de reacţie şi de dezactivare. Planurile de testare cu concentraţii indicate în prealabil, precum şi stabilirea unor echilibre parţiale pot obţine însemnătate, deoarece deschid noi căi pentru modelarea reţele de reacţii, care pot conţine şi etape reversibile. Dacă o reţea este alcătuită numai din etape reversibile, atunci, prin stabilirea unor echilibre parţiale, se poate realiza, pe calea reglării concentraţiei, ca numai reacţiile unui singur nod să contribuie la vitezele de formare, ceea ce înseamnă că reţeaua este decuplată experimental.

LÖWE, A., Chem.-Ing.-Tech., **52**, nr. 10, oct. 1980, p. 777—783.

E. B

CATALIZĂ

Aspecte fizico-chimice ale preparării catalizatorilor metalici. Prepararea catalizatorilor metalici industriali se efectuează în trei etape: impregnarea suportului cu compuşi metalici, reducerea compuşilor metalici la o formă activă şi activarea catalizatorului printr-o pretratare judicioasă. Fiecare etapă se caracterizează printr-o serie de fenomene fizico-chimice, de a căror înţelegere depinde fundamentarea ştiinţifică a fabricării raţionale a catalizatorilor metalici.

În lucrare sînt examinate unele aspecte fizico-chimice ale preparării catalizatorilor de platină pe suport de alumină, pe baza rezultatelor obţinute din studiul cinetic al reacţiilor de izomerizare, de dehidrociclizare şi de hidrogenoliză a *n*-hexanului. Sînt evidenţiate efectele pretratării şi ale gradului de dispersie asupra performanţelor catalizatorului preparat.

SANTACESARIA, E., CARRA, S., Riv. dei Comb., **34**, nr. 6, iun. 1980, p. 215—225.

I. B.

Cu privire la influenţa suportului la catalizatorii din sistemele Pt/SiO_2 şi WO_3, respectiv MoO_3/SiO_2. În ultimii ani s-au întregistrat mari progrese în dezvoltarea unor absorbanţi cu conţinut mare de silice, care sînt adecvaţi şi ca suporturi de catalizatori. În general, suporturile de SiO_2 sînt considerate numai puţin diferenţiat. Caracterizarea lor se face de regulă numai prin indicarea datelor de textură, în special suprafaţa specifică. Articolul prezentat dă o privire de ansamblu sistematică asupra aspectelor texturale, structurale şi ale chimiei de suprafaţă în special în cazul gelurilor de silice modificate acid şi al sticlelor poroase. Se discută influenţele proprietăţilor suportului asupra activităţi şi selectivităţii sistemelor catalitice: Pt/SiO_2 şi WO_3/SiO_2, respectiv MoO_3/SiO_2. Rezultatele cercetărilor discutate în

vederea caracterizării unor suporturi de catalizatori bogate în silice atît la aromatizarea de hidrocarburi pe catalizatori de Pt/SiO_2 şi MoO_3/SiO_2 cît şi la metateza de olefine pe catalizatori de $WO_3/$ respectiv MoO_3/SiO_2 au condus la o serie de concluzii valoroase. În rezumat se conclude că din multitudinea de suporturi de SiO_2 trebuie ales acel suport care să imprime catalizatorului proprietăţi optime.

WOLF, F. şi JANOWSKI, F., Chem.-Ing-Tech., 52, nr. 10, oct. 1980, p. 802—808.

E. B.

Reacţiile pentanului şi 2 metilbutanului pe superacizi solizi preparaţi în diferite condiţii. Autorii s-au ocupat în cursul lucrărilor lor cu prepararea unor superacizi solizi care manifestă activitate catalitică la izomerizarea de schelet a butanului şi 2-metilpropanului, la temperatura obişnuită. Superacizii solizi au fost preparaţi prin tratarea unor tipuri de oxizi de metal cu SbF_5. Cu aceşti catalizatori, pentanul este supus unei izomerizări de schelet trecînd în 2-metilbutan. Selectivitatea reacţiei a fost 100% în stadiul iniţial al reacţiei, dar scade în stadiul final din cauza formării de 2-metilpropan, ceea ce însemnă că izomerizarea pentanului la 2-metilbutan trece printr-un maxim de conversie în cursul reacţiei. În articolul de faţă se examinează diferiţi factori care ar putea influenţa valoarea acestui maxim, cum ar fi tipul oxidului de metal, temperatura tratamentului oxidului de metal cu SbF_5, numărul tratamentelor cu SbF_5, temperatura tratamentului prealabil al oxidului de metal, faza reacţiei şi prezenţă de H_2 Dintre concluziile mai importante se menţionează următoarele: dintre diferiţii oxizi de metal de bază, cel mai bun catalizator la tratare cu SbF_5 devine TiO_2-ZrO_2; conversia pentanului la 2-metilbutan este ridicată atunci cînd oxidul de metal a fost tratat cu SbF_5 la temperatură scăzută şi cînd temperatura de reacţie este mică; la conversie maximă, selectivitatea catalizatorilor pentru izomerizarea de schelet este 100%. Se discută mecanismul reacţiei.

TAKAHASHI, O., YAMAUCHI, T., SAKUHARA, T., HATTORI, H. şi TANABE, T., Bull Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 7, iul. 1980, p. 1807—1812.

E. B.

Oxidarea catalitică a oxidului de carbon pe tuf natural. În continuarea unor studii anterioare, autorii au cercetat proprietăţile catalitice ale unor tufuri naturale la oxidarea oxidului de carbon. Deşi structura cabasitică a tufului pare să nu prezinte activitate catalitică oxidativă, impurităţile metalice conţinute, în cantităţi considerabile şi în formă extrem de dispersă, în fracţiunea nezeolitică par să aibă oarecare activitate catalitică la oxidarea oxidului de carbon. Cercetările au fost efectuate cu un tuf de la Neapole, la care fracţiunea zeolitică (cabasitică) reprezenta pînă la 75% greutate. Domeniul de temperatură explorat a fost 300—400°C. Rezultatele au arătat că în condiţiile experimentale, cinetica este de ordinul zero în raport cu concentraţia de oxigen şi de ordinul unu în raport cu concentraţia de oxid de carbon. Se arată şi se discută condiţiile unei spălări preliminare a hidrogenului (adăugat pentru reducerea conţinutului de metale din fracţiunea nezeolitică şi deci pentru îmbunătăţirea activităţii catalitice) şi a oxidului de carbon.

GRECO, G. JR., ALFANI, F. şi IORIO, G., Chim. Ind. (Milano), 62, nr. 6, iun. 1980, p. 481—486.

E. B.

Selectivitatea oxidului de fier în procesul de oxidare a amoniacului în oxid de azot. Legat de tendinţele actuale de înlocuire a catalizatorilor de platină, s-au cercetat unele caracteristici ale catalizatorilor pe bază de oxizi de fier în procesul de oxidare a NH_3 pînă la NO. Probele de catalizator s-au preparat prin descompunerea termică a azotatului de fier $Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$, urmată de un tratament termic. Probele proaspete de catalizator au avut o bună selectivitate în procesul de oxidare a NH_3, însă activitatea probelor scade sensibil după un timp de utilizare.

Dezactivarea catalizatorilor de fier se poate explica prin trecerea fazei active, hematit, în faza inactivă, magnetit.

ZASORIN, A. P., ZAHARCENKO, N. I., şi KARAVAEV, M., Izv. Vissih. Ucebn. Zavad. Him. i Him. Tehnol, 23, nr. 10, oct. 1980, p. 1274—1276.

G.G.

Hidratarea catalitică a nitrililor cu formare de amide. Reacţia de hidratare a nitrililor este catalizată de acizi sau de baze, în fază omogenă. Dezavantajul acestor catalizatori este formarea ca produse secundare de reacţie a unor acizi carboxilici, ceea ce micşorează randamentul de formare a amidelor. Autorii au elaborat un proces simplu şi economic pentru hidratarea nitrililor în prezenţă de bioxid de magneziu. A fost folosită o soluţie apoasă de nitril, la o temperatură moderată, timpul de reacţie fiind de cîteva ore. S-a obţinut un randament ridicat de amide, de puritate ridicată. Autorii au corelat activitatea catalitică cu spectrele în infraroşu ale catalizatorului şi pe această bază au elaborat şi au discutat mecanismul reacţiei de hidratare.

ROY, S. R., RAY, S. C. şi RAY, P. K., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 2. febr. 1980, p. 195—198.

I.B.

Problemele practice ale reacţiilor de esterificare catalizate prin răşini schimbătoare de ioni. Autorii au examinat activitatea catalitică a răşinilor cationitice, durata lor de viaţă, precum şi efectele cantităţii catalizatorului şi ale agitării, în diferite reacţii de esterificare. Ei au constatat că răşinile schimbătoare de cationi produse în R. P. Ungaria reprezintă catalizatori indicaţi ai reacţiilor de esterificare, cele mai bune rezultate fiind obţinute cu răşina oleofilă elaborată de Institutul de Cercetări pentru Industria Materialelor Plastice şi cu răşina denumită Varion KS intrată în circuitul comercial. Răşinile schimbătoare de ioni pot fi utilizate în mai multe cicluri consecutive, dar agitarea continuă, acţiunea termică şi impurităţile reactivilor duc în cazul unei utilizări de lungă durată la degradarea mecanică şi chimică a răşinii. Agitarea măreşte viteza de reacţie, datorită unei influenţe favorabile exercitate asupra condiţiilor de difuziune, dar în acelaşi timp diminuează durata de viaţă a catalizatorului. Creşterea cantităţii de catalizator folosite în reacţie măreşte pînă la o anumită limită viteza de reacţie.

KISS, M, LOSONCZI, B., MORGOS, J., RUSNÁK, I. şi HAKLITS, I., Magy. Kém. Lapja, 35, nr. 8, aug. 1980, p. 401—405.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Aplicarea analizei „Headspace" cantitative la cercetarea comportării substanţelor odorizante în săpunuri şi detergenţi. Produsele parfumate, cum sînt articolele cosmetice, săpunurile şi detergenţii, pun în libertate o anumită fracţiune de substanţe odorizante în atmosfera înconjurătoare, numită în general „headspace". Compoziţia acestei porţiuni „headspace" depinde strîns de natura substratului şi este răspunzătoare în final de mirosul acestuia. De aceea, analizele „headspace" reprezintă metoda analitică cea mai indicată pentru controlul performanţei odorizante în diverse medii. Acesta este posibil numai cu condiţia realizării unei identificări şi determinări cantitative a tuturor constituenţilor odorizanti, prezenţi uneori numai în urme, într-un amestec complex de „headspace". În acest scop s-a elaborat şi s-a optimizat o tehnică „headspace" specială, care asigură acurateţea, reproductibilitatea şi sensibilitatea de detecţie, permiţînd controlul selectiv şi cantitativ al substanţelor odorizante emanate de produsele parfumate. Se discută amănunţit caracteristicile experimentale ale metodei, cît şi performanţa şi limitele ei. Se prezintă exemple tipice alese din aplicaţii practice şi se arată modul cum analizele „headspace" cantitative pot fi utilizate cu succes pentru investigarea dependenţelor multiple ale performanţei odorizante în săpunuri, detergenţi şi la spălătorii. De aceea, se acordă o atenţie deosebită stabilităţii şi substantivităţii substanţelor odorizante. În numeroase cazuri metoda poate servi la completarea rezultatelor evaluărilor senzoriale cu date analitice obiective şi precise.

ETZWEILER, F., NEUNER-JEHLE, N. şi SENN, E. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106, 53 nr. 15, 18 sept. 1980, p. 419—427.

A.W.

Studii pe hîrtie cromatografică a unor cationi cu solvenţi pe bază de N-N dimetilformamidă. Dimetilformamida şi o serie de amestecuri de dimetilformamidă cu alţi solvenţi organici au fost testate ca solvenţi pentru separarea ionilor de Pb^{2+}, Ag^{2+} Hg^{2+} şi Tl^{2+} pe discuri de hîrtie cromatografică Whatman Nr. 1 şi 3. Alegerea dimetilformamidei ca solvent de bază se datoreşte faptului că are atît o polaritate ridicată (constanta dielectrică este de 36,7, la 25°C), cît şi o tendinţă de a forma complecşi cu ionii metalici. Sînt prezentate rezultatele obţinute cu circa 56 de amestecuri de solvenţi. S-a constatat că diferitele combinaţii ale ionilor testaţi pot fi separate eficient cu unii solvenţi pe bază de dimetilformamidă.

SHARMA, K. D. şi RATTAN, N., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 3, mart. 1980, p. 294—296.

I.B.

Determinarea potenţiometrică şi coulometrică cu ajutorul electrodului indicator ioduro selectiv, a etilmercaptanului folosit pentru odorizarea gazului natural. Autorii au elaborat o metodă coulometrică şi potenţiometrică pentru determinarea în laborator a conţinutului de tioli volatili al gazelor. Tiolul conţinut în gazul natural este absorbit într-o soluţie etanolică 0,25 m de NH_4OH şi 0,1m de NH_4NO_3, conţinînd o cantitate cunoscută de azotat de argint. Excesul de ioni de argint se precipită cu o soluţie de iodură de potasiu într-o cantitate echivalentă cu conţinutul iniţial de ioni de argint al soluţiei absorbante, pentru a reduce adsorbţia ionilor de argint de catre precipitatul de mercaptidă de argint. În modul acesta apare un exces de iodură, echivalent cu tiolul absorbit în soluţie. Conţinutul de iodură al soluţiei se determină cu ajutorul unei soluţii de azotat de argint cu titrul cunoscut sau cu ioni de argint generaţi coulometric. Electrodul ioduro-selectiv de tip Pungor utilizat drept un sensor potenţiometric asigură un răspuns rapid şi un potenţial de punct final reproductibil. Acurateţea titrării coulometrice este mai bună de 2% în domeniul de concentraţie micromolară a triolilor volatili. Interferenţa hidrogenului sulfurat a putut fi eliminată prin absorbţia lui într-o soluţie de acetat de cadmiu.

GARAI, T., SZÜCS, M. şi DÉVAY, J., Magy. Kém. Folyóirat, 86, nr. 7, iul. 1980, p. 289—293.

A. W.

Titrarea amperometrică a indiului cu o soluţie de EDTA în mediu de propanol. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică bazată pe titrarea amperometrică a indiului într-o soluţie de EDTA în alcool propilic anhidru şi, de asemenea, în amestecuri de EDTA cu unii solvenţi aprotonici, urmată de determinarea amperometrică a punctului final de titrare. Se descrie o metodă analitică pentru determinarea microimpurităţilor de indiu în prezenţa unor cantităţi mari de alte elemente, bazată pe separarea prealabilă a indiului prin extracţie, urmată de titrare amperometrică.

GHEVORGHIAN, A. M., TALIPOV, S. T., HADEEV, V. A. KOSTÎLEV V. S. şi HADEEVA, L. A., J. Analit. Him., 35, nr. 10, oct. 1980, p. 1921—1924.

G. G.

Contribuţii la analiza acizilor graşi din ricin. Uleiul de ricin deshidratat şi acizii graşi de ricin obţinuţi din acesta constituie materii prime interesante pentru obţinerea răşinilor sintetice calitativ superioare, pentru lacuri. Domeniile de utilizare diferă după conţinutul de acizi linoleici conjugaţi. Fracţiunea de acizi graşi cu legături duble conjugate poate fi evaluată prin absorbţie în UV la 232 nm. Rezultate mai precise sînt furnizate de cromatografia în fază gazoasă a esterului metilic.

WEISSMANN, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106 nr. 16, 2 oct. 1980, p. 455—457.

A. W.

Determinarea sulfului în compuşii uraniului şi plutoniului. A fost determinat regimul optim de ardere a compuşilor sulfului din oxizii de uraniu şi de plutoniu, cu absorbţia concomitentă a SO_2 format şi oxidarea acestuia pînă la ionul sulfat. Au fost stabilite condiţiile de determinare spectrofotometrică a ionului sulfat, bazate pe formarea unui complex al bariului cu clorofosfonazo. III. Se descrie modul de lucru, care permite determinarea unor cantităţi de la 1.10^{-3} pînă la 0,1% S în compuşii uraniului şi plutoniului.

EVSEEVA, T. J., KERUŞENKO, T. A. şi MALIKOVA, T. J. J. Analit. Him., 35, nr. 10, oct. 1980, p. 1942—1945.

G. G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studiul procesului de descompunere termică a $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. S-a cercetat procesul de descompunere termică a azotatului de magneziu, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, prin metoda termogravimetrică, roentgenografică, de analiză chimică şi spectroscopie în infraroşu. S-a stabilit că descompunerea termică în intervalul dintre 40 şi 455°C are loc trecînd prin etapele de topire incongruentă a compusului iniţial, formarea dihidratului, a azotatului anhidru şi a oxidului de magneziu. Prin metode cinetice au fost calculate unele caracteristici termodinamice pentru etapele procesului de descompunere termică a azotatului de magneziu.

NIRŞA, B. M. FAKEEV, A. A. KNEAZEVA, A. N. ş.a. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 16, nr. 9, sept. 1980, p. 1597—1600.

G. G.

Studiul granaţilor de ytriu-fier, 1. Studiul desorbţiei de gaze cu spectrometrul de masă, la granaţii de ytriu-fier monocristalin şi policristalini. Autorii au studiat desorbţia de gaze din granaţi policristalini şi monocristalini, în domenul de temperatură 100—1200°C (373—1473°K). Oxigenul s-a desorbit din probe sub formă atomică şi moleculară. Oxigenul atomic provenea din atomii de oxigen care părăseau reţeaua granatului în cursul disocierii granatului, iar oxigenul molecular, din atmosfera de tratament termic. În afară de acesta, s-au mai desorbit CO_2, N_2, H_2O şi eventual, CO. Din impurităţile de carbon ale substanţei de bază s-au format CO_2 şi CO probabil prezent. Azotul din granat provenea din atmosfera tratamentului termic. Apa legată de granat în diferite moduri provenea din apa ajunsă în probe în cursul diferitelor procese tehnologice, respectiv din apa de cristalizare a oxizilor de bază. Aceşti atomi şi molecule se desorb trecînd prin diferite stări de energie de activare: prin desorbţie de suprafaţă, prin difuziunea defectelor punctiforme, precum şi prin procesele de reînnoire activate termic ale cristalelor (deplasarea dislocaţiilor) şi pe calea difuziunii atomilor care părăsesc matricea granatului.

SZTANISZLÁV. D. şi BOROSSAY, J., Magy. Kém. Folyoirat, 86, nr. 9, sept. 1980, p. 385—389.

A.W.

SUBSTANŢE PURE

Necesităţi şi oportunităţi în creşterea cristalelor. Tehnologiile moderne se bazează din ce în ce mai mult pe materiale cristaline, cum sînt semiconductorii, feritele, cristalele piezoelectrice, cristalele sensibile la radiaţii ultraviolete şi infraroşii, filmele cristaline pentru procese microelectronice şi pentru industria calculatoarelor. Toate acestea necesită cunoaşterea aprofundată a factorilor de care depinde creşterea cristalelor. Aceste cercetări au în principiu trei etape: alegerea materialelor pure şi a echipamentului adecvat; obţinerea în micropilot a cristalelor şi alegerea tehnicii de testare; studiul proprietăţilor cristalelor şi a diferitelor posibilităţi de utilizare a acestora. Este prezentată baza teoretică a obţinerii cristalelor şi sînt discutate unele aspecte teoretice şi experimentale legate de fabricarea acestora.

MROCZKOWSKI, S., J. Chem. Educ., 57, nr. 8, aug. 1980, p. 537—541.

I. B.

Influenţa curentului electric asupra repartiţiei impurităţilor în cristalele de bismut în diferite condiţii de cristalizare. S-a stabilit experimental că aplicarea curentului electric în cazul procesului de creştere a mono-

cristalelor permite efectuarea reglării operației de introducere a anumitor impurități în structura cristalelor aflate în creștere. Cercetarea creșterii monocristalelor de bismut prin topire zonară, la diferite viteze de creștere, sub efectul unor intensități de curent variabile (−36 A/cm² și −48 A/cm²), a permis introducerea controlată în cristal a impurităților de Sn, Pb și Te.

KRÎLOV, A. S. și ROMANENKO, V. N. Izc. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **16**, nr. 9, sept, 1980, p. 1543.

G. O.

CHIMIE ORGANICĂ

Conversia directă, cu tioazotat de *terț*-butil, a arilaminelor la corespunzătoarele halogenuri, corespunzătorii bifenili și corespunzătoarele sulfuri. În cursul studiilor lor, autorii au constatat că tioazotatul de *terț*-butil este un excelent agent de diazotare, în mediu neutru, aprotic și omogen, pentru a transforma diferite arilamine, în prezență de tetraclorură de carbon, bromoform, iod în benzen, benzen ca atare și dimetildisulfură conducînd, respectiv, la cloruri de aril, bromuri de aril, ioduri de aril, bisfenili, sulfuri de metil-aril. Desaminarea arilaminelor se datorește legăturilor relativ slabe S−N din tioazotați. Rezultă că tioazotatul de *terț*-butil este un agent de desaminare mai eficace decît tioazotitul de *tert*-butil, a cărui eficacitate în acest sens a fost studiată de asemenea de autori.

OAE, S., SHINHAMA, K. și KIM, y. H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 7, iul. 1980, p. 2023—2026.

E. B.

Un nou bromfenol din alga roșie Polysiphonia urceolata. Polifenolii din specii de *Polysiphonia* au fost cercetați de diferiți oameni de știință, între ei fiind și autorii articolului prezentat. În cursul investigațiilor constituenților algei marine roșii, autorii au obținut un nou bromfenol, anume 3,3'-dibrom-4,4'5,5'-tetrahidroxidibenzil, împreună cu șapte bromfenoli cunoscuți, din *Polysiphonia urceolata*. În articol se descrie izolarea și elucidarea structurii — prin metode spectroscopice și transformări chimice — ale acestor compuși.

KURATA, K. și AMIYA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 7, iul. 1980, p. 2020—2022.

E. B.

Izomerizarea fotochimică și termică a unor cationi metoxialilici. Au fost preparați cationii alilici: 1-metoxi, 1-metoxi-3-metil și 1-metoxi-2,3-dimetil prin tratarea acetalilor dimetilici ai acroleinei și ai aldehidei crotonice cu FSO_3H. Fiecare din acești izomeri poate exista sub diferite forme stereoizomere. Transformarea dintr-o formă în alta are loc prin iradiere. S-a observat o izomerizare fotochimică relativ eficace în jurul legăturilor Cl−O și C_2−C_3. Au fost măsurate vitezele de transformare termică inversă a acestor produse fotochimice în funcție de mediul de reacție și de efectul substituenților. S-a constatat că izomerizarea termică în jurul legăturii Cl−O se face prin inversare, în timp ce stereomutația în jurul C_2—C_3 implică adiția unui compus bazic la C_3.

CHILDS, R. F. și HAGAR, M. E., Can. J. Chem., **58**, nr. 17, 1 sept. 1980, p. 1788—1794.

I. B.

Izomerizarea radiolitică a butenelor și a metilbutenelor. A fost studiată izomerizarea butenelor și a metilbutenelor prin radioliza sensibilizată la gaze nobile. Izomerizarea izobutenei în 2-butenă este eficace în special în cazul radiolizei sensibilizate la xenon. Izomerizarea 1-butenei în izobutenă este foarte redusă și nu a fost identificată decît prin adăugare de dimetilamină. Aceste observații concordă cu un mecanism ionic. Izomerizarea metilbutenelor are loc indiferent de natura agentului sensibilizator printr-un mecanism înlănțuit. Adăugarea de dimetilamină are un efect opus celui observat în cazul 1-butenei. Din rezultatele obținute s-a constatat că mecanismul izomerizării butenelor nu poate explica izomerizarea metilbutenelor.

COLLIN, G. J. și HERMAN, J. A., Can. J. Chem., **58**, nr. 18, 15 sept. 1980, p. 1973—1978.

I. B.

Fotociclizarea sărurilor arilice. I-a. 5-(2-Halogenofenil-1,3-difenilpirazol; fisiunea homolitică însoțită de complexare radicalică. Ciclizarea fotochimică a acestor săruri are loc fără participarea solventului și fără eliminare de hidrogen. Într-un solvent dat, randamentele cuantice de ciclizare ∅ a compușilor cu clor, brom și iod nu indică corelații între energiile de disociere a legăturii carbon-halogen. Pentru o serie de solvenți, valorile ∅ variază puțin cu vîscozitatea solventului și sînt independente de polaritatea acestuia. S-a constatat că valorile ∅ nu depind de inhibitorii de triplet, de aer, de intensitatea și de lungimea de undă a radiațiilor și nici de concentrația reactanților. Aceasta s-a explicat printr-un mecanism de scindare homolitică însoțit de o complexare radicalică. Fotociclizarea unor compuși analogi cu substituenți H sau MeO nu este eficientă și valorile ∅ depind de polaritatea solventului. În aceste cazuri mecanismul este electrociclic.

GRIMSHAW, J. și PRASANNA DE SILVA, A., Can. J. Chem., **58**, nr. 17, 1 sept. 1980, p. 1880—1888.

I. B.

Polimeri organici cu staniu și straturi acoperitoare protectoare. 1. Trietilstannanol și reacțiile sale cu anhidrida maleică și cu acidul abietic. Autorii au preparat: trietilstannanol (TES), acidul abietic, trietilstannanil-maleat, trietilstannanil-abietat și rezinatul de staniu. Reacția tetraetil-staniului cu iodul este o reacție de substituție de ordinul 2: constanta de viteză a acestei reacții în solvenți scade în ordinea: metanol > cloroform > tetraclorură de carbon. Reacția TES cu anhidrida maleică este o reacție ireversibilă de ordinul 2. Constanta de viteză a acestei reacții în solvenți scade în ordinea: cloroform > toluen > benzen. Autorii au studiat pentru întîia oară reacția TES cu acidul abietic și colofoniul, în toluen drept solvent. Au constatat că, reacția TES cu acidul abietic este o reacție reversibilă de ordinul 2. În reacția sa cu TES, acidul abietic este la fel de reactiv ca și colofoniul, dar mai puțin reactiv decît anhidrida maleică. Autorii au calculat constanta de viteză k, energia de activare E, entropia de activare ΔS^* și entalpia de activare ΔH^* la următoarele reacții: tetraetil-staniul cu iodul. TES cu anhidrida maleică și cu acidul abietic.

VÓ PHIÉN, MAI THANH, PHAM NGOC LÁN și PHAM THÜY HÒNG,, Tap Chi Hóa Hóc, (Vietnam), **18**, nr. 2, 1980, p. 1—6.

A. W.

Cercetări din domeniul complecșilor peptidelor cu metale de tranziție, 4. Influența grupelor hidroxil și amidă ale catenei laterale asupra condițiilor de echilibru al unor sisteme de dipeptide de nichel (II) și zinc (II). Autorii au studiat complecșii unor dipeptide de Ni(II) și Zn(II) conținînd în catena laterală a aminoacidului C-terminal grupe amidă respectiv hidroxil alcoolic, folosind în acest scop metode *p*H-metrice, spectrofotometrice și RMN Dipeptidele examinate au fost glicil-L-asparagina, glicil-L-serina și DL-alanil-DL-serina, iar compușii model, diglicina și DL-alanil-glicina. În sistemele de nichel(II)dipeptidă, sub $pH = 8$, se formează complecși de NiA și NiA_2, iar peste $pH = 8$, în ligandul din complex, grupa NH a peptidei suferă, probabil, o deprotonare. Însă nu se poate exclude posibilitatea ca, paralel cu deprotonarea, să se formeze eventual și hidroxocomplecși micști. Se poate admite o slabă coordinare a grupei amidice din catena laterală, dar nu și cea a grupei hidroxil alcoolice. Nici deprotonarea amidei, nici a grupei hidroxilice nu începe pînă la $pH \sim 10{,}5-11$. În sistemele de Zn(II)-dipeptidă, la $pH \sim 8$, apare un precipitat. Complexul cu compoziția ZnAH, conținînd grupa amino terminală încă sub formă protonată se formează într-o concentrație măsurabilă numai în sistemul Zn(II)-DL-alanil DL-serină. În cazul glicil-L-asparaginei, formarea de complex

începe de la $pH = 5$, prin coordinarea grupei amino terminale și a oxigenului grupei peptidice. În ambele sisteme se poate presupune că, la $pH \sim 7$ începe formarea unor hidroxocomplecși micști.

FARKAS, E., BEKE, B. și GERGELY, A., Magy. Kém. Folyóirat, 86, nr. 8, aug. 1980, p. 345—349.

A. W.

Despre modificarea sterolilor în uleiul de floarea soarelui după o depozitare de 40 ani. Au fost efectuate cercetări comparative asupra sterolilor oxidați din fracțiunea nesaponificabilă a uleiului de floarea soarelui după o păstrare de 40 ani și a uleiului de floarea soarelui oxidat 5, 10, respectiv 20 ore la 100°C. S-a stabilit că gradul de oxidare a sterolilor în uleiul de floarea soarelui după 40 ani de depozitare corespunde celui din uleiul de floarea soarelui oxidat timp de 10 ore la 100°C. La oxidarea sterolilor din ulei nu se formează 3,5,6-triol. Numai în sterolii din uleiul păstrat timp de 40 ani s-a găsit derivatul de sterol 6-hidroxi-4-enă-3-onă.

YANISHLIEVA, N. și POPOV, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106, nr. 14, 4 sept. 1980, p. 379—382.

A. W.

Sinteza combinațiilor halogenate complexe cu substanțe tensioactive pe bază de grăsimi. Articolul tratează lucrări efectuate în scopul obținerii unor compuși antiseptici cu conținut de halogeni, dar fără acțiunile negative ale acestora din urmă. Se știe într-adevăr că halogenii dezvoltă la microorganisme fenomene de rezistență mult mai puțin accentuate decît antibioticele, dar, în schimb, au acțiuni secundare toxice, corosive, iritante, alergizante etc. De aceea, s-au făcut cercetări privind posibilitatea preparării combinațiilor complexe din titlu printr-o sinteză în două trepte: obținerea anionilor trihalogenați în soluție apoasă și reacția acestora cu derivați grași, conform schemei $2R-OH + X_3^- = R-OH \ldots X-X \ldots HO-R + X^-$, unde R este restul unei molecule de substanță tensoactivă, iar $X = Cl$, Br sau I. Principalele concluzii: cei mai stabili și cu cel mai mic conținut de halogen liber sînt compușii complecși cu iod; coeficientul de repartiție bifazică cel mai mic îl au combinațiile complexe cu brom obținute prin reacția dintre KBr_3 și derivați grași; compușii complecși ai halogenilor cu substanțele tensioactive pe bază de grăsimi (alcooli grași oxietilenici sau amide de acizi grași oxietilenici) obținuți prin sinteza în două trepte sînt perfect adecvați pentru utilizări în preparate dezinfectante destinate agriculturii, medicinii veterinare, medicinii, industriei alimentare, industriei de comunicații și transporturi, întrucît coeficienții lor de repartiție bifazică sînt mai mari decît 150.

KOPOTEK, A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106, nr. 15, 18 sept. 1980, p. 411—412.

A. W.

Formarea și reacțiile cationilor dimerici aromatici într-o sursă de fotoionizare la presiune ridicată. Într-o sursă de ionizare fotochimică la presiune ridicată au fost produși cationi aromatici dimeri ai unei serii de compuși aromatici. S-au determinat constantele de viteză pentru reacții de ordinul 3 de formare a cationilor aromatici dimeri pentru benzen, toluen, *o*-și *p*-xilen, fluorbenzen, fluortoluen, *m*-și *p*-clortoluen și *o*-metoxitoluen. Prin dozarea reactivului ionic au fost determinate vitezele relative de reacție ale ionilor dimeri (M_2^+) și ale ionilor monomeri (M^+) cu o serie de compuși aromatici (X). Reacția ionului $C_6H_6^+$ are loc prin transfer de sarcină compușilor cu potențial de ionizare mai scăzut decît cel al benzenului. Ionul dimer $(C_6H_6)_2^+$ reacționează prin transfer de sarcină numai dacă potențialul de ionizare a compusului aromatic X este inferior potențialului de ionizare a benzenului cu peste 0,5 eV. Cînd diferența este mai mică, se obțin cationi dimeri micști, formați probabil în urma reacției de schimb: $(C_6H_6)_2^+ + X \rightarrow (C_6H_6X)^+ + C_6H_6$.

STONE, J. A. și LIN, M. S., Can. J. Chem., 58, nr. 16, 15 aug. 1980, p. 1666—1672.

I. B.

Polimeri de coordinare din baze Schiff obținuți din acid ortoaminobenzoic și aldehidă tereftalică. Lucrarea este o continuare a unor cercetări anterioare de sinteză a unor noi polimeri de coordinare. Este descrisă sinteza bazei Schiff prin condensarea acidului *o*-aminobenzoic cu aldehidă tereftalică în soluție de alcool etilic, precum și obținerea chelaților metalici cu Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) și Cd(II), de forma $(ML.2H_2O)_n$. Acești complecși au fost sintetizați prin refluxarea amestecului de metalligand, în proporție de 1:1 în dimetilformamidă. Structurile chelaților metalici polimerici au fost stabilite prin analiză elementară, prin spectroscopie în infraroșu și de rezonanță electronică, precum și din măsurători termogravimetrice și ale susceptibilității magnetice. În acest mod s-a constatat că polimerii formați au o structură octaedrică.

SINGH, B., BANERJIE, V., AGARWALA, B. V. și DEY, A. K., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 4, apr. 1980, p. 365—367.

I. B.

Sinteza N-(2-imidazolin-2-il)-N-(4-indanil) amină (indanazolinei). Din seria 2-arilamino-2-imidazolinelor, acțiunea vasoconstrictoare optimă a fost observată prin substituția 2,3-dialchil în nucleele aromate, și anume în cazul indanazolinei clorhidrat: N-(2-imidazolin-2-il)-N-(4-indanil) amină clorhidrat E—VA-16, Farial). Sinteza acestei substanțe nu s-a putut efectua după indicațiile de sinteza 2-arilamino-2-imidazolinelor, ci a fost realizată după două metode. După una din metode, prin reacția dintre 4-aminoindan și izocianat de benzoil rezultă N-benzoiltiouree, care se saponifică alcalin la tiouree și se alchilează cu iodură de metil la sarea de izotiouree. Prin tratarea bazei libere cu sulfonat de etilendiamino-mono-*p*-toluen se închide un ciclu și rezultă indanazolina, cu un randament de 44%. După cealaltă metodă, din reacția dintre 1-acetil-2-imidazolinonă, în exces de oxitriclorură de fosfor, se obține 1-acetilderivatul indanazolinei. Acesta, prin fierbere cu apă, hidrolizează la baza liberă și, prin adăugare de acid azotic, trece în azotat, cu un randament de 57,5%. Din baza, purificată pe cale de azotat, se obține apoi clorhidratul, prin tratare cu acid clorhidric în soluție izopropanolică. Această din urmă metodă este mai avantajoasă decît prima. Structura indanazolinei a fost stabilită pe bază de determinări spectroscopice: spectrometrie de masă, spectroscopie de rezonanță protonică, spectroscopie ^{13}C—RMN.

MAY, H.-J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 30(II), nr. 10, oct. 1980, p. 1733—1737.

E. B.

Chimia și proprietățile biologice ale unor 3-amino-1H-izoindoli substituiți. Prin O-alchilarea unor 1-oxoizoindoli (ftalimidine) cu tetrafluorborat de trialchiloxoniu se obțin tetrafluoroborați de 3-alcoxi-1H-izoindoliniu care sînt esteri semiciclici ai acidului imidic și ca atare permit cu ușurință schimbul nucleofil al grupei alcoxi cu compuși NH-azidici, aniline substituite și arilamine, conducînd la 3-amine-1H-izoindoli substituiți. Pe această cale au fost sintetizați o serie de 3-amino-1H-izoindoli 1-, 3- și 6-substituiți. Asupra acestor compuși au fost efectuate o serie de teste biologice, care sînt descrise pe larg în articol.

MAY, H. J., KRETZMAR, R., NEUMANN, W. și GRIES, J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 30(II), nr. 9, sept. 1980, p. 1487—1493.

E. B.

Relația cantitativă structură-activitate la ureidofenoxi-3-amino-2-propanoli 1-substituiți, o clasă de agenți de blocare ß-adrenergici. Modelul liniar Free-Wilson și aproximația Hansch sînt metodele cele mai mult aplicate pentru studiul relației cantitative structură-activitate. Recent, literatura de specialitate a raportat diferite aplicații ale unei versiuni modificate a metodei Hansch, numită „aproximația mixtă" („mixed approach"). Autorii au aplicat modelul linear Free-Wilson la corelarea, pe cale cantitativă, a activității biologice a unor medicamente de β-blocare cu structura acestora. Ca agenți de blocare au fost aleși 56 ureidofenoxi-3-amino-2-propanoli 1-substituiți, sintetizați recent și testați farmacologic în Anglia, în Imperial Chemical Laboratories,

de către L. H. Smith. Valorile obţinute pentru coeficienţii Free-Wilson au fost corelate cu parametrii fizico-chimici ai substituenţilor. Indicaţiile date de analiza Free-Wilson au fost confirmate prin analiza de regresie în forma „aproximaţie mixtă".

BOREA, P. A., BONORA, A., BERTOLASI, V. şi GILLI, G., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 30 (II), nr. 10, oct. 1980, p. 1613—1617.

E. B.

INGINERIE CHIMICĂ

Procedee de separare moderne. Noile direcţii de dezvoltare a operaţiilor termice. Articolul, constituie introducerea la o serie de lucrări din acest domeniu şi reprezinta o trecere în revistă din punct de vedere operaţional a acelor tendinţe, care au ca scop elaborarea unor procedee noi, depăşind oarecum tematica operaţiilor unitare clasice. În afară de procesele de difuziune ale operaţiilor „vechi" de separare a componentelor bazate pe contactarea dintre faze, procedeele noi se bazează pe interacţiuni moleculare, care oferă posibilitatea măririi specificităţii separaţiei şi a eficienţei ei energetice. Asemenea tendinţe sînt justificate de exigenţele calitative crescînde, de considerentele de protecţie a mediului ambiant, de necesitatea valorificării unor noi surse de materii prime şi de factori economici.

SZOLCSANYI, P., Magy. Kém. Lapja, 35, nr. 7, iul. 1980, p. 344—346.

W. A

Studiul aglomerării în procesul de mărunţire a materialelor în moara vibratoare. După cum se ştie, aglomerarea particulelor în decursul proceselor de măcinare constituie una dintre cauzele principale de reducere a eficienţei agregatelor. În vederea elaborării unui model matematic al procesului de măcinare în moară vibratoare, autorii au dedus o ecuaţie care descrie în mod suficient de precis procesul de aglomerare a particulelor fine. Ecuaţia a fost aplicată pentru descrierea măcinării clincherului de ciment şi a nisipului cuarţos.

PADOHIN, V. A., AFANASIEVA, T. A., BLINICEV, V. N., şi AFONIN, S. B., Izv. Vîşşih. Ucebn. Zavad. Him. i Him. Tehnol, 23, nr. 9, sept. 1980, p. 1174—1176.

G.G.

Înlocuirea plumbului în fabricaţia acidului sulfuric cu alte materiale de construcţie metalice. În domeniul fabricării acidului sulfuric, plumbul poate fi înlocuit în mod eficace cu alte materiale metalice. Atît din numeroase date de literatură, cît şi din testările făcute de autorii articolului pe epruvete sudate reiese că aliajul de tip 25% Ni 20% Cr, cu un conţinut mic de carbon, dă rezultate foarte bune ca material de construcţie a instalaţiilor de la fabricarea acidului sulfuric. În cazul utilizării acestui material de construcţie se elimină în întregime periclitarea sănătăţii la prelucrarea şi folosirea plumbului. În afară de acest criteriu cît se poate de important, utilizarea aliajului menţionat este justificată şi din punct de vedere tehnic şi economic. Este de aşteptat reducerea dimensiunilor instalaţiei, respectiv creşterea productivităţii la aceeaşi dimensiune, cît şi prelungirea duratei de viaţă. Aceasta din urmă poate fi apreciată la 15—20 ani, ceea ce reprezintă un avantaj economic considerabil în comparaţie cu plumbul. Acolo unde materialul de tip 25/20 Ni/Cr nu corespunde, se poate utiliza aliaj Hastelloy sau, eventual, tantal.

MIHALA, F., Kórrozió Figyelö, 20, nr. 4, 1980, p. 160—163.

A. W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Perfecţionarea tehnologiei de producere a fluorurii de aluminiu din acid fluorhidric. A fost elaborată o nouă tehnologie de producere a fluorurii de aluminiu din acidul fluorhidric, independentă de procesul de obţinere a criolitei. Tehnologia propusă se bazează pe neutralizarea soluţiei de HF cu ajutorul unui amestec de hidrooxofluorură de aluminiu şi hidroxid de aluminiu.
Procedeul permite reducerea pierderilor de fluor în industria sărurilor de fluor, în particular, a criolitei.

KOROBIŢÎN A. S., SMIRNOV, A. V., şi KONDAKOV, V. P., Him. Prom., nr. 10, oct. 1980, p. 605—606.

G. G.

Noi elemente în tehnologia de producere a fluorurii de aluminiu din acidul hexafluosilicic. În R. P. Polonă a fost elaborat un nou procedeu de obţinere a AlF_3, bazat pe următoarele etape: reacţia controlată între H_2SiF_6 şi $Al(OH)_3$, cu obţinerea SiO_2 uşor filtrabil, macrogranular; îndepărtarea P_2O_6 cu ajutorul $(FeF_2)_2SiF_6$; cristalizarea $AlF_3 \cdot xH_2O$ ($x = 0{,}5-1$) prin încălzirea soluţiei în autoclave la 130—200°C şi utilizarea soluţiei mamă în vederea precipitării $Al(OH)F_2$. H_2O, $NaAlF_4$. H_2O sau $Na_5Al_3F_{14}$. Procedeul se caracterizează printr-un consum redus de energie şi un randament tehnologic ridicat (peste 90%).

GROBELNY, M., Chemik (R.P.P.), 23, nr. 9, sept. 1980, p. 272—275.

G. G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Granularea sărurilor şi a îngrăşămintelor minerale în medii lichide inerte. S-a cercetat posibilitatea utilizării diferitelor lichide drept mediu inert şi de răcire în procesul de granulare a topiturilor de carbamidă. Utilizarea în proces a lichidelor, care posedă o conductibilitate termică de circa 10 ori mai mare decît cea a aerului, permite o scurtare importantă a duratei de răcire şi de cristalizare a topiturilor, avînd drept consecinţă obţinerea unor produse cu o structură microcristalină omogenă. Se descrie tehnologia de granulare a carbamidei în petrol.

STUDENOK, A. G., KIRSANOV I. G., şi HARLAMPOVICI G. D, Him. Prom., nr. 10, oct. 1980, p. 598—600.

G. G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Gazificarea hidrogenantă a cărbunelui. Deşi consumul de energie primară din R.F.G. a crescut neesenţial de la criza de petrol din 1973, consumul de gaz natural pe seama altor surse de energie primară s-a dezvoltat considerabil. O tehnică cheie pentru realizarea unui gaz natural prin substituţie — în limbajul anglo-saxon „Substituite natural gas", SNG — este reprezentată prin procedeul gazificării hidrogenante a cărbunelui. El se bazează pe reacţia cărbunilor cu hidrogen, cu formarea unui gaz brut care conţine foarte mult metan, componenta gazului natural. În articol se discută rezultatele unei instalaţii pilot de gazificare hidrogenantă a cărbunilor, construită şi în funcţiune la Rheinische Braunkohlenwerke AG (R.F.G.). Instalaţia are o capacitate de 100 kg C/h şi este astfel concepută încît se poate varia un număr mare de parametrii. Ea a funcţionat din 1976 pînă la mijlocul anului 1980 circa 17 000 h, dintre care peste 6 000 h pentru gazificare. În acest timp au fost prelucrate peste 900 t cărbuni, realizîndu-se, la presiuni de gazificare de 55 pînă la 95 bar şi temperaturi de 820 pînă la 950°C, grade de gazificare de C pînă la 82% şi conţinuturi de metan în gazul brut pînă la aproape 50% vol. Din rezultatele obţinute s-au tras o serie de concluzii. Astfel s-a constatat că gradul de gazificare de C este influenţat de trei parametrii de bază: presiunea parţială a hidrogenului la intrare în gazificator, durata de ramînere a cocsului rezidual şi temperatura stratului fluidizat. Această dependenţă poate fi descrisă cu ajutorul unui model. De asemenea există o legătură între gradul de gazificare a cărbunilor, gradul de gazificare de C şi gradul de formare a hidrocarburilor gazoase. Pe baza studiului influenţei parametrilor esenţiali ai procesului asupra gradului de gazificare, compoziţiei gazului brut şi capacităţii de gazificare s-au stabilit principiile de bază ale unei instalaţii

pilot care să prelucreze 10 t cărbune uscat pe oră, adică să producă 16 000 m^3_N/h gaz brut. Ea va lucra la presiuni de 60—120 bar şi temperaturi de 850—950°C. Instalaţia, care este în construcţie, va intra în funcţiune în 1982.

SCHRADER, L., TEGGERS, H. şi THEIS, K.-A., Chem.-Ing.-Tech., 52, nr. 10, oct. 1980, p. 794—802.

E. B.

MEDICAMENTE

Investigarea unor emulsii cu Softisan ca bază de unguente. 1. Investigarea consistenţei. Scopul cercetărilor discutate a fost studiul tehnologic al bazelor de unguent cu Softisan, şi anume consistenţa, stabilitatea şi aplicarea terapeutică şi găsirea unei corelaţii între consistenţă şi stabilitate. În prima parte din seria de articole, care se ocupă cu consistenţa unguentelor, s-au folosit Softisan 601, un amestec de gliceride parţiale şi trigliceride ale unor acizi graşi saturaţi, vegetali cu emulgatori neionici, şi solfosan 602, un ester al unor acizi saturaţi naturali cu alcooli polivalenţi, care conţine şi azot şi fosfor legaţi chimic. Autorii au analizat curbele de curgere, curbele de viscozitate şi ruperea structurală tixotropă ale celor două tipuri de Softisan, în amestec cu apă. Softisanul 601 cu un conţinut de 60—70% apă ca şi solifisanul 602 cu un conţinut de 70—80% apă au o bună consistenţă de cremă şi o foarte bună stabilitate termică. Viscozitatea lor nu suferă modificări sensibile, chiar într-un domeniu mai mare de temperatură.

ERÖS, I., SZIROVICZA-FERENCZI, I. şi UGRI-HUNYADVÁRI, E. Pharm. Ind., 42, nr. 9, sept. 1980, p. 944—947.

E. B.

Separarea germenilor şi pirogenelor cu filtre de adîncime. Metodele şi măsurile pentru îndepărtarea sau împiedicarea de contaminări microbiene la fabricarea unor medicamente sterile şi lipsite de substanţe pirogene sînt de trei tipuri: măsuri preventive în cadrul igienei de producţie, respectiv de spital, îndepărtarea pirogenelor prin filtrare şi inactivarea prin procedee fizice şi chimice. Aceste posibilităţi se suprapun în cazul ideal. În realitate, însă, metodele preventive de igienă nu sînt totdeauna suficiente, iar metodele de inactivare nu sînt totdeauna aplicabile. Ca urmare, trebuie acordată atenţie metodelor de filtrare. În Farmacopeea europeană, la capitolul „Metode de sterilizare", filtrarea nu mai este considerată un procedeu de sterilizare ci un mod de preparare aseptice. Ţinînd seama de diferitele premise de care este legată desgerminarea prin filtrare, La Boehringer Mannheim GmbH (R.F.G.) au fost cercetate diferite filtre de adîncime în privinţa capacităţii lor de desgerminare şi îndepărtare de pirogene, atît pe scară de laborator cît şi pe scară industrială. Sînt discutate rezultatele obţinute.

KRÜGER, D., Pharm. Ind., 42, nr. 9, sept. 1980, p. 926—931.

E. B.

LACURI ŞI VOPSELE

Fabricarea şi utilizarea lacurilor-vopsele, care menajează mediul ambiant. Fabricarea şi utilizarea lacurilor-vopsele provoacă importante periclitări şi daune mediului ambiant. Calea cea mai simplă a protecţiei este preîntîmpinarea acţiunilor dăunătoare. De aceea, recent cîştigă tot mai mult teren producţia şi utilizarea vopselelor care prezintă un pericol de incediu mai mic şi sînt mai puţin vătămătoare pentru sănătate. Fabricile moderne de vopsele lucrează în instalaţii cu sistem închis, aşa încît, noxele eliberate în cursul tehnologiilor (acizi graşi volatili, acroleină etc.) şi care ar putea impurifica atmosfera din jur, pot fi separate în general, local. Amestecurile de solvenţi folosite pentru spălarea şi curăţirea instalaţiilor tehnologice sînt supuse decantării; fracţiunea lichidă se recuperează prin evaporare, iar sedimentul este făcut inofensiv prin ardere termică fără formare de mirosuri şi de funingine. Deşeurile de vopsele (masă de vopsea) adunate în cursul utilizării lacurilor-vopsele pot fi prelucrate în vopsele, după o clasificare selectivă, adică sînt arse în reactoare, împreună cu sedimentul conţinînd şi resturi de la polizare etc. Amestecul de produse de descompunere şi solvenţi degajat la aplicarea lacului este transformat la locul de formare, prin oxidare catalitică, în compuşi inofensivi din punct de vedere fiziologic (bioxid de carbon şi apă). Apele reziduale sînt supuse sedimentării, după un tratament preliminar, iar faza lichidă se purifică pînă la valorile de concentraţie admise, pe un pat de schimbător de ioni, înainte de a fi deversate în emisari.

TAJTHY, K., Kórrózios Figyelö, 20, nr. 4, 1980, p. 163—167.

A. W.

PETROL. PETROCHIMIE

Dezaromatizarea fracţiunilor de petrol şi de motorină prin extracţie cu solvenţi. Fracţiunile petroliere din fluxul unei rafinării au un conţinut diferit de hidrocarburi aromatice. Acestea sînt îndepărtate fie pentru producerea de hidrocarburi aromatice pure (benzen, toluen, xileni, alchilbenzeni, naftalină şi alchilnaftaline etc.), fie pentru îmbunătăţirea calităţii fracţiunii respective. Separarea aromaticelor prin simplă distilare nu este posibilă din cauza suprapunerii limitelor lor de distilare cu cele ale hidrocarburilor nearomatice. În plus, separarea este îngreuiată prin formarea de amestecuri azeotrope. De aceea recuperarea hidrocarburilor aromatice din fracţiunile petroliere se realizează prin extracţie cu solvenţi.

În lucrare sînt prezentaţi diferiţii solvenţi încercaţi şi folosiţi pentru solventarea fracţiunilor de petrol şi de motorină. Sînt discutate caracteristicile fizico-chimice ale diferiţilor solvenţi şi principalele variabile ale procesului de extracţie.

KHANNA, M. K., RAWAT, B. S. şi GULATI, I. B., J. Scient. Ind. Res., 39, nr. 6, iun. 1980, p. 304—308.

I. B.

Separare reactivă prin polimerizare selectivă din amestecuri de olefine. Se prezintă separarea reactivă prin reacţii de polimerizare selectivă, mai cu seamă în cazul folosirii fracţiunii industriale C_4. Se descriu condiţiile generale pentru realizarea homo- respectiv coselectivităţilor şi se scoate în evidenţă caracterul deosebit de indicat al mecanismelor ionice şi complex-coordinative de formare a lanţurilor. Prin succesiunea unor mecanisme diferite se poate ajunge la o valorificare complexă a fracţiunii C_4, controlul reacţiilor făcînd posibilă obţinerea atît a unor homopolimeri cu un grad de înnobilare ridicat, cît şi a unei palete largi de produse noi, prin folosirea concomitentă a unor comonomeri din fracţiuni de piroliză superioare sau prin grefarea de polimeri cloruraţi.

HEUBLEIN, G., HARTUNG, H., HELBIG, M. şi STADERMANN, D., Z. Chem. 20, nr. 9, sept. 1980, p. 317—325.

A. W.

COROZIUNE

Fenomene de coroziune pătrunsă la o instalaţie de curăţire a metalelor. Articolul tratează o avarie prin coroziune, care s-a produs la o instalaţie de curăţire a metalelor construită din oţel anticorosiv de crom-nichel, după un timp foarte scurt de funcţionare. Percloretilena utilizată drept mediu de curăţire s-a descompus, cu formare de cloruri libere, respectiv acid clorhidric, provocînd astfel fenomene masive de coroziune pătrunsă. Un rol accelerator a avut şi faptul că, adăugarea de stabilizatori solventului, chiar la fabricarea acestuia, nu a avut efectul scontat în faza de vapori, la instalaţia de faţă. În articol sînt prezentate rezultatele cercetărilor şi concluziile deduse, iar în continuare se fac recomandări cu privire la măsurile care trebuie luate în vederea evitării unor avarii similare în insta-

laţia existentă, măsuri privind alegerea materialului pentru repararea utilajelor, modificările tehnice care trebuie efectuate, intervenţiile asupra mediului de reacţie (adăugare ulterioară de stabilizatori, controlul analitic etc.). curăţirea mai sistematică a instalaţiei, dîndu-se în încheiere şi indicaţii practice generale, de perspectivă.

OSSWALD, H.-M., Korrosion, 11, nr. 5, 1980, p. 252—260.

A.W.

Acoperiri anticorosive aplicate pe elemente de construcţie în oţel. Cu privire la potrivirea încercărilor de polarizaţie potenţiostatică pentru determinarea rezistenţei la coroziune pătrunsă. Pentru evaluarea mai sigură a comportării la coroziune a unor acoperiri, în special la solicitările clorurii de sodiu folosite la dezgheţ şi realizarea unei clasificări în concordanţă cu practica se recomandă metode electrochimice de testare. Pentru aceasta se determină coroziunea pătrunsă a unor probe de acoperiri atacate în mod definit, în soluţii de sare şi la potenţiale menţinute constant, măsurînd desfăşurarea curentului în decursul unui anumit timp. Autorii au studiat, în cazul a două sisteme de protecţia contra coroziunii, coroziunea pătrunsă la polarizaţia anodică şi catodică. Rezultatele de încercări potenţiostatice au fost reprezentate prin curbe de polarizare. Rezultatele obţinute la o polarizare slab catodică au fost comparate prin metoda atomizării unei soluţii de sare. Au mai fost stabilite aderenţa în stare umedă a acoperirilor, absorbţia vaporilor de apă, permeabilitatea faţă de vapori de apă.

FUNKE, W. şi ZATLOUKAL, H., Farbe Lack, 86, nr. 10, oct. 1980, p. 870—875.

E.B.

APE REZIDUALE

Purificarea apelor reziduale de impurităţi organice cu ajutorul unor adsorbanţi depuşi pe suport mineral. Pentru purificarea suplimentară a apelor reziduale, care au fost supuse în prealabil la o purificare biochimică. se propune utilizarea unui nou agent de adsorbţie, obţinut prin impregnarea oxidului de aluminiu cu o serie de compuşi organici.

Oxidul de aluminiu utilizat drept suport era de tipul γ, cu o suprafaţă specifică de 140—180 m^2/g. Promotorii organici cu care s-a făcut impregnarea aveau o masă moleculară medie de peste 350. S-a constatat că agenţii de purificare sintetizaţi prezintă o activitate ridicată şi se pot refolosi de mai multe ori. Se dă schema de principiu a unei instalaţii experimentale de purificare a apelor reziduale.

EFREMOV, A. I., ELBERT, E. I., LEVIŢKI, E. A., ş.a. Him. Prom., nr. 10, oct. 1980, p. 592—594.

G.G.

DIVERSE

Acţiunea de iritare a pielei produsă de diacrilatul de hexandiol. Probleme la evaluarea rezultatelor experienţelor pe animale. Acrilaţii polifuncţionali, cum este şi diacrilatul de hexandiol, se folosesc pe scară largă la fabricarea unor lacuri care se întăresc prin iradiere, cerneluri de tipar şi adezivi. În practică, dacă nu se iau măsuri de protecţie adecvate, la mînuirea cu asemenea substanţe, s-au constatat modificări maladive ale pielei. Potenţialul de iritare a pielei poate fi constatat şi cu ajutorul unor experimentări pe animale, de multe ori prin metoda aplicată de Draize pe iepuri. Modificările maladive ale pielei sînt apoi trecute, la anumite intervale, într-o scală. Apoi, cu o cheie pentru calculare se determină „indicele de iritare primară". Aplicîndu-se metoda de testare şi calculare în diferite institute de cercetări din R.F.G. s-au observat diferenţe sensibile între rezultate obţinute pentru indicele de iritare primară, ceea ce a condus la dubii în ceea ce priveşte valoarea acestui indice. S-a constatat, însă, că dacă încercările se fac pe acelaşi animal, în condiţii identice şi cu acelaşi produs chimic — în cazul de faţă diacrilatul de hexandiol, ca substanţă de referinţă — atunci nu se mai constată diferenţe la iritarea pielei.

GELBKE, H. P. şi ZELLER, H., Farbe Lack, 86, nr. 10, oct. 1980, p. 876—878.

E.B.

Însemnătatea apei şi a lipidelor pentru starea pielei. Raport asupra sesiunii GKC de la Baden-Baden. Intensitatea secreţiei glandelor sebacee este determinată genetic. Este vorba de o ereditare multifactorială. Se arată, că secreţia glandelor sebacee depinde de diverşi factori, care pot fi influenţaţi în mod diferit. aşa încît la aceştia poate fi posibilă o ereditate selectivă. Se discută apoi compoziţia lipidelor superficiale ale pielei şi în special componenţii în majoritate epidermali ai acestor lipide, cît şi modificările secundare, de regulă microbiene ale acestora, pe piele. Partea cea mai importantă a referatului constă în prezentarea însemnătăţii fiziologice a lipidelor superficiale ale pielei. Se prezintă cîteva noi rezultate proprii, în legătură cu dependenţa conţinutului de apă al stratului cornos, de lipidele superficiale ale pielei. În încheiere se tratează importanţa lipidelor superficiale ale pielei pentru Acneea vulgară. Se pare că, o importanţă centrală îi revine în acest sens acţiunii comedonogene a sqalenului. Se discută posibilităţi şi indicaţii privind o terapie sebosupresivă a acneelor.

ZIOLKOWSKY, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse 106(53) nr. 16, (2 oct. 1980), p. 463—464.

A.W.

Despre un model simplu pentru controlul riscului de inhalare. Prezentat în legătură cu controlul agenţilor de protecţie a lemnului. Se descrie un model simplu pentru controlul riscului de inhalare sau al valorii LC_{50} pe mici rozătoare de laborator; modelul se pretează atît la îmbogăţirea aerului respirat, cît şi la pulverizarea substanţelor examinate în aerul respirat. Se relatează apoi despre rezultatele controlului efectuat cu ajutorul acestui model pe doi agenţi de protecţie a lemnului, conform prevederilor proiectului de „lege a substanţelor chimice".

WEYERS, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 106(76), nr. 16, 2 oct. 1980, p. 469—471.

A. W

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei, nr. 139, Sectorul VI. 77131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV, telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV; Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZER INDUSTRY

offers:

- nitrogenous chemical fertilizers (urea, ammonium nitrate, calcium ammonium nitrate, ammonium sulphate)
- phosphatic chemical fertilizers (single superphosphate, concentrated superphosphate)
- compound chemical fertilizers (NPK fertilizers)

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B. 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

romanian tyres

1981 APR 2

VICTORIA

● conventional tyres for cars ● radial tyres for cars, textile/textile, textile belted ● conventional tyres for trucks ● radial tyres for trucks, textile belted and all steel ● tyres for tractors and agricultural machines

Danubiana

The products are exported through

DANUBIANA
ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Splaiul Independenței ● Bucharest — ROMANIA ● Telephone: 49 50 10, 49 50 60 ● Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ-R ● P.O.B.: 3915

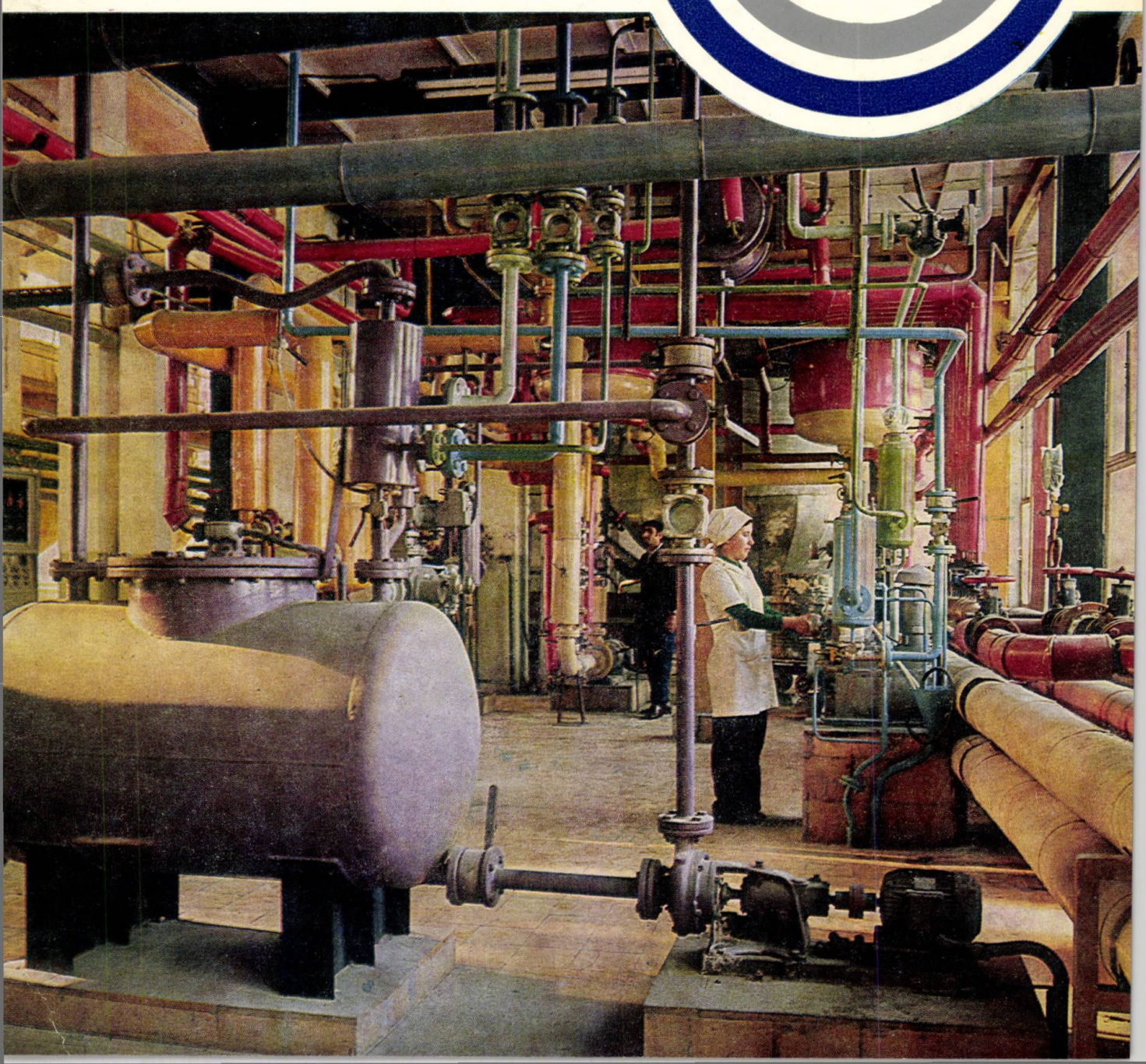
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

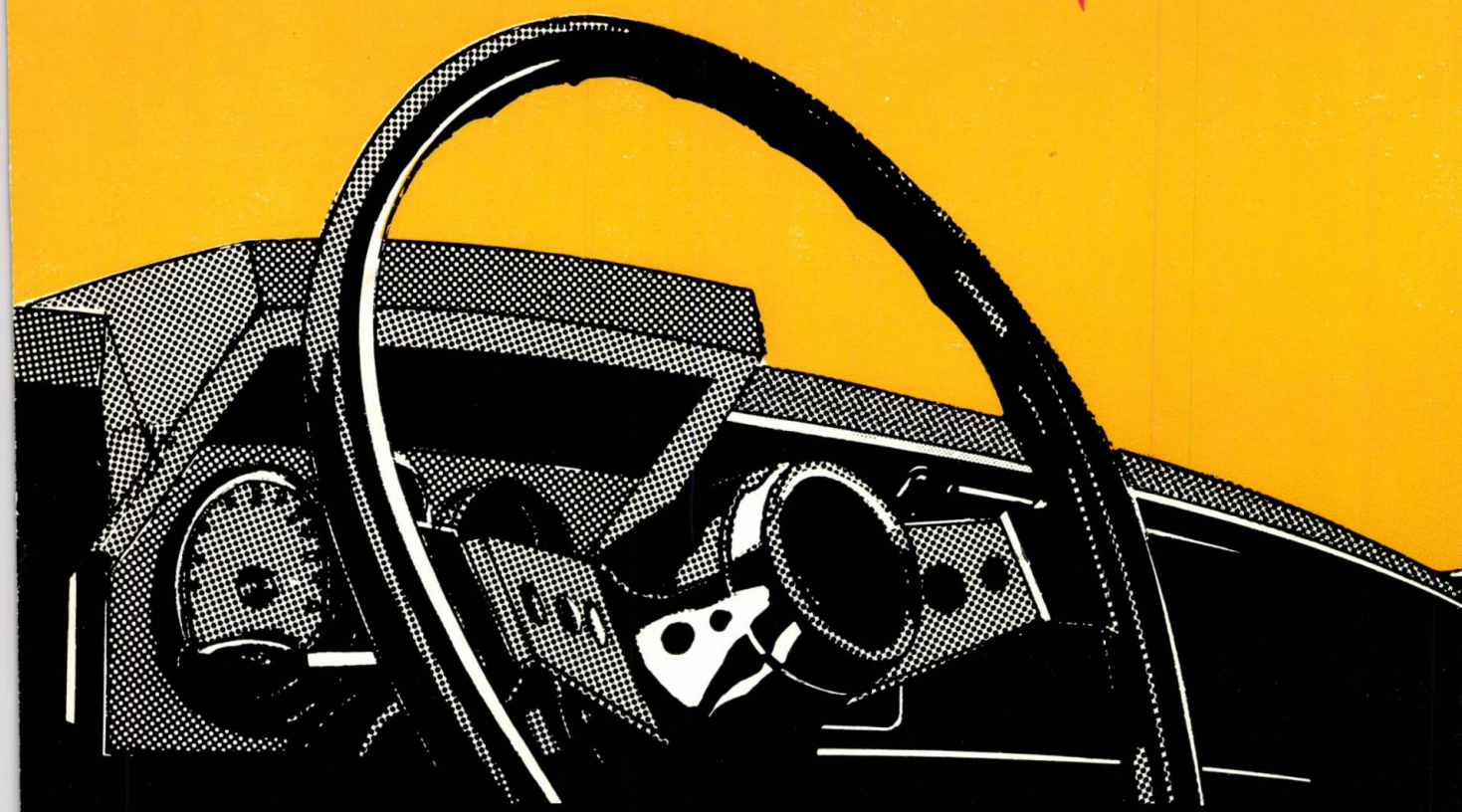
Martie 1981
vol. 32 pag. 209—312
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (3) 209—312 (1981)

3



"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Martie 1981
vol. 32 pag. 209—312
Chem. Abstr.:
RCBUAU 32 (3) 209—312 1981

3

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERSCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

R.T. LIPKOVICS şi S. DUMITRESCU
Contribuţii la valorificarea unor componenţi polimerizabili din benzina de piroliză. III. Ciclopentadiena (CPD) şi diciclopentadiena (DCPD) 215

EM. DUMITRIU, S. OPREA, M. DIMA şi S. AVRAMESCU
Cataliza prin polimeri. III. Sinteza acrilatului de 3-clor-2-hidroxipropil pe răşini schimbătoare de ioni 225

H. W. LANGFELD şi E. BARBACARU
Spectrele de absorbţie ale unor coloranţi metinici indolinici 230

I. OPRIŞ
Determinarea şi interpretarea coeficienţilor de activitate la diluţie infinită ai unor hidrocarburi în dioli terminali 234

E. TĂNASE şi C. H. BUDEANU
Noi combinaţii ale tiocarbanilido-tiosemicarbazidelor derivate de la acidul orto-aminobenzoic cu cuprul 239

I. BALASANIAN, C. CALISTRU şi I. GRIGORIU
Folosirea metodei coardei pentru analiza echilibrului oxidării catalitice a SO_2 242

L. FILIPESCU, M. MERCHEŞ, A. MEGHEA, M. MOCIOI, I. COSTEA şi L. TODAN
Natura polimorfă a fazei solide separate la conversia azotatului de calciu 247

M. MAN, L. TUDOR, A. NECIU şi P. NICULA
Aspecte privind reducerea aglomerabilităţii îngrăşămintelor 253

AL. DIMIAN
Transfer de masă cu reacţie chimică de ordinul „*n*" în sisteme disperse fluid—fluid 258

R. VLĂDUŢESCU
Consideraţii privind aplicarea elementelor fluidice discrete la automatizarea instalaţiilor de demineralizare a apei 263

M. V. POPA
Influenţa oxigenului în procesul coroziunii fisurante sub tensiune 268

M. L. URSEA, S. TĂTARU şi M. PASCU
Separarea uraniului prin extracţie cu Alamina — 336 274

D. COSTACHE şi G. M. COSTACHE
Studiul cinetico-analitic al reacţiei dintre acidul 4-hidroxi-3-carboxifenilazo-3'-3''-dimetil-4'-4''-bifenilenazo-2'' — cromotropic şi apă oxigenată 277

V. RĂDULESCU, E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU şi L. MUTIHAC
Determinarea dipropilenglicolului din douăzeci de compoziţii de parfumare 281

V. V. JINESCU şi N. TEODORESCU
Construcţia şi calculul îmbinărilor cu flanşe. I 286

SCURTE COMUNICĂRI

D. I. MARCHIDAN
Studiul termoelectric al sistemului AgCl + KCl 293

D. GEANĂ
Aplicarea programării geometrice la calculul echilibrului chimic şi de faze 293

E. CUREA, M. BOJIŢĂ şi L. BOLETĂ
Titrarea potenţiometrică simultană a fenobarbitalului şi a clorhidratului de papaverină 295

M. SURPĂŢEANU, GH. SURPĂŢEANU, M. GĂBURICI, M. PETROVANU, A. SAUCIUC, N. ANTOHE şi C. MOISA
Dozarea acidului clorhidric absorbit în acrilaţii de polietilenglicoldiarilfosfit 296

● Cronică 214 ● Noutăţi pe meridiane 298 ● Documentare 305 ● Brevete 229, 273, 276, 280, 285, 297 ● Recenzii 212, 233, 312

Coperta: Întreprinderea de săpun „Stela" — Bucureşti. Aspect interior

CONTENTS

R. T. LIPKOVICS, S. DUMITRESCU

Contributions to Downstream Processing of Polymerizable Components from Pyrolysis Gasoline. III 215

EM. DUMITRIU, S. OPREA, M. DIMA, S. AVRAMESCU

Catalysis by Polymers. III. Synthesis of 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Acrylate on Ion Exchange Resins 225

H. W. LANGFELD, E. BARBACARU

Absorption Spectra of some Indolinic Metinic Dyestuffs 230

I. OPRIŞ

Determination and Interpretation of Activity Coefficients at Infinite Dilution of some Hydrocarbons in Terminal Dihydroxy Alcohols 234

E. TĂNASE, C. H. BUDEANU

New Combinations of Thiocarbanilido – Thiosemicarbazides Derived from Ortho-Aminobenzoic Acid with Copper 239

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU

Utilization of Chord Method in Analysing the Equilibrium of SO_2 Catalytic Oxidation 242

L. FILIPESCU, M. MERCHEŞ, A. MEGHEA, M. MOCIOI, I. COSTEA, L. TODAN

Polymorphous Nature of Solid Phase Separated in Calcium Nitrate Conversion 247

M. MAN, L. TUDOR, A. NECIU, P. NICULA

Aspects on the Reduction of Fertilizer Agglomerability 253

AL. DIMIAN

Mass Transfer with N-th Order Chemical Reaction in Fluid-Fluid Disperse Systems 258

R. VLĂDUŢESCU

Considerations on the Application of Discrete Fluidic Elements to the Automation of Water Demineralization Plants 263

M. V. POPA

Influence of Oxygen in Stress Corrosion Cracking 268

M. L. URSEA, S. TĂTARU, M. PASCU

Uranium Separation by Extraction with Alamine – 336 274

D. COSTACHE, G. M. COSTACHE

Kinetical-Analytical Study of the Reaction between 4-Hydroxy-3-Carboxyphenylazo-3′-3″-Dimethyl -4′-4″-Diphenyleneazo-2‴-Chromotropic Acid and Hydrogen Peroxide 277

V. RĂDULESCU, E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC

Determination of Dipropylene Glycol from Twenty Scenting Compositions 281

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU

Construction and Calculation of Flange Joints. I 286

BRIEF REORTS

D. I. MARCHIDAN

Thermoelectric Study of AgCl+HCl System 293

D. GEANĂ

Application of Geometric Programming to the Calculation of Chemical and Phase Equilibrium 293

E. CUREA, M. BOJIŢĂ, L. BOLETĂ

Simultaneous Potentiometric Titration of Papaverine Phenobarbital 294

M. SURPĂŢANU, GH. SURPĂŢEANU, M. GĂBURICI, M. PETROVANU, A. SAUCIUC, N. ANTOHE, C. MOISA

Determination of Hydrochloric Acid Absorbed in Polyethylene Glycol – Diarylphosphite Acrylates 295

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202 România
COVER: „Stela" Soap Plant. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

Р. Т. ЛИПКОВИЧ, С. ДУМИТРЕСКУ

Вклад некоторых полимеризующихся компонентов из пиролизованного бензина. III 215

ЕМ. ДИМИТРИУ, С. ОПРЯ, М. ДИМА, С. АВРАМЕСКУ

Катализ через полимеры. III. Синтез 3-гидроксипропил акрилата на ионообменых смолах. 225

Х. В. ЛАНГФЕЛД, Е. БАРБАКАРУ

Спектры поглощения некоторых метинических красителей. 230

И. ОПРИШ

Определение и интерпретация коэффициентов активности при безконечном разбавлении некоторых углеводородов в конечных диолах. 234

Е. ТЭНАСЕ, К. Х. БУДЯНУ

Новые соединения тиокарбанилида-тиополукарбазидов происходящее от орто-аминобензоика с медью. 239

И. БАЛАСАНИЯН, К. КАЛИСТРУ, И. ГРИГОРИУ

Использование метода струны для анализа равновесия каталитического окисления SO_2 242

Л. ФИЛИПЕСКУ, М. МЕРКЕШ, А. МЕГЯ, М. МОЧИОЙ, И. КОСТЯ, Л. ТОДАН

Полиморфическая природа твердой фазы отделенной при конверсии азотата кальция. 247

М. МАН, Л. ТУДОР, А. НЕЧУ, П. НИКУЛА

Аспекты касаясь уменьшения нагромажденности удобрений. 253

АЛ. ДИМИАН

Перенос массы с химической реакцией порядка N в дисперсных системах жидкость-жидкость. 258

Р. ВЛЭДУЦЕСКУ

Соображения касаясь применения сдержанных жидкостных элементов при автоматизации установок для деминерализации воды. 263

М. В. ПОПА

Влияние кислорода в процессе треснутой коррозии под напряжением. 268

М. Л. УРСЯ, С. ТЭТАРУ, М. ПАСКУ

Отделение урания через экстракцию с аламином — 336. 274

Д. КОСТАКЕ, Г. М. КОСТАКЕ

Кинетическое аналитическое изучение реакции между 4-гидрокси-3-карбонифенилазо-3′-3″-диметил-4′-4″-бифениленазо-2‴-хромотропической кислотой и перекисью водорода. 277

В. РЭДУЛЕСКУ, Е. НЕГОЕСКУ, К. ФЭРЭИАНУ, Л. МУТБИАК

Определение дипропилегликоля ДПГ из двацати ароматических составов (композиции). 281

В. В. ЖИНЕСКУ, Н. ТЕОДОРЕСКУ

Постройка и расчет фланцевых соединений. I 286

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. И. МАРКИДАН

Термоэлектрическое изучение сйстемы 293

Д. ДЖЕАНЭ

Приложение геометрического программирования при расчете химического и фазового равновесия 293

Е. КУРЯ, М. БОЖИЦЭ, Л. БОЛЕТЭ

Одновременное потенциометрическое титрование феноверонала папаверина 294

М. СУРПЭЦЯНУ, Г. СУРПЭЦЯНУ, М. ГЭБУРИЧ, М. ПЕТРОВЯНУ, А. САУЧУК, Н. АНТОХЕ, К. МОИСА

Дозировка поглщённой соляной кислоты в акрилатах полиэтиленгликольдиарилфосфита. 294

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по елеДующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P.12-202 România
ОБЛОЖКА: Предприятие мыла „Стела"—Бухарест. Внутрений рид.

INHALT

R.T. LIPKOVICS, S. DUMITRESCU

Beiträge zur Verwertung einiger polymerisierbaren Komponenten aus Pyrolysebenzin. III 215

EM. DUMITRIU, S. OPREA, M. DIMA, S. AVRAMESCU

Katalyse durch Polymere. III. Synthese des 3-Chlor-2-Hydroxipropylakrylats auf Ionenaustauschharzen 225

H. W. LANGFELD, E. BARBACARU

Absorbtionsspektren einiger methynischen-Indolfarbstoffe 230

I. OPRIŞ

Bestimmung und Auswertung der Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verflüssigung einiger Kohlenwasserstoffe in Diol-Endprodukte 234

E. TĂNASE, C. H. BUDEANU

Neue, von der Orthoaminobenzolsäure abgeleitete Thiokarbanilido- Thiosemikarbazide Kupferverbindungen 239

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU

Anwendung des Sehnenverfahrens für die Gleichgewichtanalyse der katalytischen Oxydation des SO_2 242

L. FILIPESCU, M. MERCHEŞ, A. MEGHEA, M. MOCIOI, I. COSTEA L. TODAN

Polymorphe Beschaffenheit der getrennten festen Phase bei der Konversion des Kalziumnitrats 247

M. MAN, L. TUDOR, A. NACIU, P. NICULA

Aspekte der Minderung des Verbackungvermögens der Düngemittel 253

AL. DIMIAN

Stoffumsatz mit chemischer Reaktion der *n*-ten-Ordnung in dispersen Systeme Flüssig-Flüssig 258

R. VLĂDUŢESCU

Erwägungen in bezug auf die Anwendung der diskreten Flüssigelemenete in der Automation der Anlagen für die Wasserentsalzung 263

M. V. POPA

Einfluss des Sauerstoffs auf die Risskorrosion unter Spannung 268

M. L. URSEA, S. TĂTARU, M. PASCU

Abscheidung des Urans durch Extraktion mit Alamina-336 274

D. COSTACHE, G. M. COSTACHE

Kinetisch-analytische Untersuchung der Reaktion zwischen chromotropischer 4-Hydroxi-3-Karboxifenylazo-3′-3″-Dimethyl-4′-4″-Biphenylazo-2‴-Säure und Wasserstoffperoxyd 277

V. RĂDULESCU, E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC

Nachweis des Dipropylenglykols in zwanzig Duftstoffzusammensetzungen 281

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU

Bau und Berechnung der Flanschverbindungen. I 286

KURZNACHRICHTEN

D. I. MARCHIDAN

Thermoelektrische Untersuchung des Systems AgCl + KCl 293

D. GEANĂ

Anwendung der geometrischen Programmierung in Berechnung des chemischen und Phasengleichgewichts 293

E. CUREA, M. BOJIŢĂ, L. BOLETĂ

Potentiometrische Simultant titration des Papaverin-Fenobarbitals 294

M. SURPĂŢEANU, GH. SURPĂŢEANU, M. GĂBURICI, M. PETROVANU, A. SAUCIUC, N. ANTOHE, C. MOISA

Bestimmung der in Polyethylenglykoldiarylphosphit Akrylat absorbierten Salzsäure 295

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202. România

TITELBILD: Betrieb für Seifenherstellung „Stela" – Bukarest. Innenansicht

SOMMAIRE

R.T. LIPKOVICS, S. DUMITRESCU

Contributions à la valorisation de quelques composants polymérisables de l'essence de pyrolyse. III 215

EM. DUMITRIU, S. OPREA, M. DIMA, S. AVRAMESCU

Catalyse par polymères. III. Synthèse de l'acrylate de 3-chlor-2-hydroxypropyle sur résines échangeuses d'ions 225

H. W. LANGFELD, E. BARBACARU

Spectres d'absorption de quelques colorants méthiniques indoliniques 230

I. OPRIŞ

Détermination et interprétation des coefficients d'activité à dilution infinie de quelques hydrocarbures en diols terminaux 234

E. TĂNASE, C. H. BUDEANU

Nouvelles combinaisons des thiocarbanilido-thiosemicarbazides dérivées de l'acide orto-aminobenzoïque avec le cuivre 239

I. BALASANIAN, C. CALISTRU, I. GRIGORIU

Utilisation de la méthode de la corde pour l'analyse de l'équilibre de l'oxydation catalytique de SO_2 242

L. FILIPESCU, M. MERCHEŞ, A. MEGHEA, M. MOCIOI, I. COSTEA, L. TODAN

Nature polymorphe de la phase solide séparée à la conversion de l'azotate de calcium 247

M. MAN, L. TUDOR, A. NECIU, P. NICULA

Aspects concernant la réduction de l'agglomérabilité des engrais 253

AL. DIMIAN

Transfert de masse avec réaction chimique d'ordre *n* dans des systhèmes dispersés fluide-fluide 258

R. VLĂDUŢESCU

Considérations concernant l'application des éléments fluidiques discrets à l'automatisation des installations de déminéralisation de l'eau 263

M. V. POPA

Influence de l'oxygène dans le processus de la corrosion fissurante sous tension 268

M. L. URSEA, S. TĂTARU, M. PASCU

Séparation de l'uranium par extraction avec Alamina-336 274

D. COSTACHE, G. M. COSTACHE

Etude cinético-analytique de la réaction entre l'acide 4-hydroxy-3-carboxyphénylazo-3′, 3″-diméthyle-4′, 4″-biphénylenazo-2‴′-chromotropique et l'eau oxygénée 277

V. RĂDULESCU, E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC

Détermination du dipropylèneglycol de vingt compositions de parfumage 281

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU

Construction et calcul des joints à brides. I 286

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. I. MARCHIDAN

Etude thermoélectrique du système AgCl+KCl 293

D. GEANĂ

Application de la programmation géométrique au calcul de l'équilibre chimique et des phases 293

E. CUREA, M. BOJIŢĂ, L. BOLETĂ

Titrage potentiométrique simultané du phénobarbital et du chlorhydrate de papavérine 294

M. SURPĂŢEANU, GH. SURPĂŢEANU, M. GĂBURICI, M. PETROVANU, A. SAUCIUC, N. ANTOHE, C. MOISA

Dosage de l'acide chlorhydrique absorbé aux acrylates de polyéthylèneglycoldiarylphosphite 295

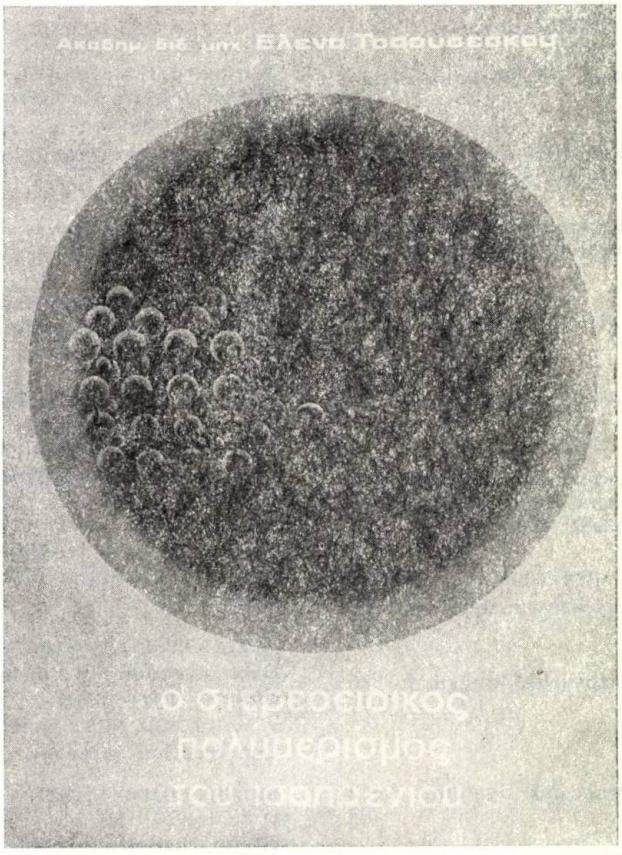
Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România.

LA COUVERTURE: Entreprise de savon „Stela" – Bucarest. Aspect intérieur.

Primită cu deosebit interes și aprecieri elogioase de lumea științifică, la Atena a apărut, în limba greacă, lucrarea

Elena Ceaușescu: „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului"

Cunoscuta editură ateniană „G. Pnevmatikos" a publicat, traducerea în limba greacă a lucrării tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu — „POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A IZOPRENULUI". Cu acest prilej în cadrul unei manifestări oficiale a avut loc la Atena prezentarea lucrării. Luînd cuvîntul, doamna Ioana Tsatsos, președinta Casei de cultură a prieteniei elenoromâne, soția fostului președinte al Greciei, a spus: „În anul 1976, Academia din Atena i-a decernat doamnei Elena Ceaușescu titlul de membru corespondent, onorînd personalitatea sa, recunoscută de atîtea academii și institute științifice din lume, precum și relațiile prietenești dintre oamenii de știință din cele două țări. Am însoțit-o la academie, am ascultat-o vorbind cu atîta convingere de la tribuna academică și am simțit o satisfacție profundă pentru faptul că o femeie om de știință vorbea prima dată de la acea tribună. Aș vrea să remarc, de asemenea, faptul că editarea în 1979 a unei alte lucrări — „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari" — a confirmat justețea alegerii Academiei noastre. Acum, după doi ani, avem în față o nouă lucrare — „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului". Sînt sigură că specialiștii, și în primul rînd chimiștii noștri, vor aprecia la justa sa valoare această lucrare. Exprim sincere felicitări doamnei Elena Ceaușescu, editurii „G. Pnevmatikos" și tuturor celor care au contribuit la traducerea și editarea unei cărți atît de interesante".



Președintele Parlamentului grec, Dimitrios Papaspyrou, a declarat: „Nu aș fi îndrăznit să iau cuvîntul în fața unei adunări atît de elevate, a unor personalități cu o spiritualitate deosebită, în fața unor oameni de știință și specialiști pentru a mă referi la un studiu adînc chibzuit, dacă nu aș fi avut două motive serioase legate de manifestarea de față. Primul motiv constă în faptul că autorul cărții prezentate astăzi este doamna Elena Ceaușescu, academician român, soția președintelui Republicii Socialiste România, domnul Nicolae Ceaușescu. Contactul spiritual care a legat popoarele noastre de-a lungul veacurilor găsește în traducerea greacă a acestei lucrări științifice o continuare valoroasă. Al doilea motiv este pur personal. Sînt susținător al emancipării feminine, de la primii pași pînă în zilele noastre, și salut cu mare satisfacție succesele care au ca sursă gîndirea și activitatea feminină, avînd încredere în marea capacitate creatoare spirituală a femeilor, care deschid noi orizonturi în știință, în politică și în artă. Acesta este și cazul doamnei Elena Ceaușescu, cu pregătirea sa complexă științifică și tehnologică. Cele două lucrări ale sale, pe care traducerea greacă le-a făcut accesibile științei din țara noastră, o consacră ca pe o femeie savant de largă reputație. În calitatea sa de președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie din România, dar și în calitatea sa de activist politic, Elena Ceaușescu reprezintă chipul femeii cu o deosebită activitate politică și științifică, situîndu-se astfel în avangarda cuceririlor feminine din lume".

„Lucrarea doamnei Elena Ceaușescu constituie o nouă și puternică verigă în lanțul care unește cele două popoare într-o evoluție comună, a arătat, în cuvîntul său, Evangelos Averoff Tossitsa, scriitor, ministrul apărării naționale. În domeniul colaborării spirituale dintre România și Grecia astăzi se adaugă un element nou — această carte, tradusă în limba greacă. Observăm astfel cum o femeie deschide drumuri noi într-un domeniu necunoscut al științei, contribuind la apropierea dintre cele două popoare.

Apreciem și respectăm faptul că doamna Elena Ceaușescu contribuie la întărirea acestor vechi și trainice prietenii și colaborări. Apreciem aceasta

pentru că este opera primei femei a României. Apreciem, totodată, şi faptul că o femeie, în această luptă pentru egalitate în drepturi cu bărbaţii, a reuşit să ajungă la un nivel de la care conduce o ramură importantă în ţara sa, în domenii noi, este femeia care aparţine avangardei, nu numai în ce priveşte responsabilităţile, ci şi capacităţile", a arătat ministrul grec.

A luat apoi cuvîntul preşedintele Academiei din Atena, Ioannis Carminis. „Academia Atenei — a spus el — participă cu mare bucurie la această manifestare organizată în onoarea prea stimatei doamne Elena Ceauşescu, membru al Academiei Republicii Socialiste România, membru corespondent al Academiei din Atena, cu ocazia editării în limba greacă a celei de-a doua lucrări a sa în domeniul chimiei. Rugăm să i se transmită calde felicitări şi respectul profund al Academiei noastre, care este convinsă că această manifestare este o expresie a încercatei prietenii tradiţionale, a dragostei şi colaborării dintre popoarele noastre".

Acad. Gheorghios Tsatsas, chimist, elogiind activitatea ştiinţifică a tovarăşei Elena Ceauşescu, a spus: „Cartea pe care am cinstea să o prezint astăzi este a doua lucrare tradusă în limba greacă a eminentului om de ştiinţă român. Este vorba de o lucrare de strictă specialitate, la un nivel foarte înalt, privind o temă actuală a chimiei polimerilor, a cauciucului sintetic". După ce a făcut o concisă prezentare a lucrării, în calitatea sa de specialist, acad. Tsatsas a subliniat că, pentru rezolvarea problemelor complexe tratate în lucrare, „sînt necesare cunoştinţe profunde de chimie a polimerilor, iar doamna Elena Ceauşescu deţine aceste cunoştinţe în cel mai înalt grad. De asemenea, metodele utilizate de cercetare fizico-chimică sînt cele mai moderne". „Prezenta lucrare — a arătat vorbitorul — demonstrează că autoarea ei cunoaşte foarte bine problemele actuale ale tehnologiei chimice, iar acest studiu vine să umple un gol în bibliografia tehnologică grecească şi-i va ajuta în cel mai înalt grad pe chimiştii noştri care se ocupă de această problemă".

La manifestare au participat acad. Mihail Stassinopoulos, fost preşedinte al Republicii Elene, Constantin Konofagos, preşedintele Organismului Naţional al Petrolului (D.E.P.), Emanuel Cotris, preşedintele Comisiei de politică externă a Parlamentului elen, Ilias Iliou, preşedintele Partidului Uniunea Democratică de Stînga (E.D.A.), acad. Amalia Fleming, preşedinta Asociaţiei Femeilor de Ştiinţă, acad. Angelos Angelopoulos, guvernatorul Băncii Naţionale, academicieni şi profesori universitari, specialişti ai Societăţii Naţionale de Cercetări Ştiinţifice şi ai Institutului „Demokritos", deputaţi, reprezentanţi ai ministerelor afacerilor externe, culturii şi ştiinţelor, membri ai corpului diplomatic, reprezentanţi ai unor întreprinderi şi uzine petrochimice, oameni de ştiinţă, artă şi cultură, ziarişti.

Lucrarea „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" este prefaţată de Andreas Andrianopoulos, ministrul ştiinţelor şi culturii al Greciei, iar coordonarea ediţiei a fost asigurată de Lambros Zogas, directorul Casei de cultură a prieteniei eleno-române. Traducerea aparţine profesorului Theodoras Petrescu.

Apărută în condiţii grafice deosebite, lucrarea se deschide cu un portret al tovarăşei Elena Ceauşescu.

În prefaţă, ministrul grec al ştiinţelor şi culturii împărtăşeşte de la bun început faptul că este pentru el o deosebită bucurie şi onoare să prezinte oamenilor de specialitate eleni „această nouă şi remarcabilă lucrare ştiinţifică a reputatului om de ştiinţă român, academician Elena Ceauşescu. Fără îndoială, autoarea este cunoscută oamenilor de ştiinţă eleni. Traducerea în limba greacă a prezentei lucrări vine să completeze imaginea pe care cititorul de specialitate şi-a format-o cu privire la importanţa de largă amplitudine teoretică şi tehnologică a operei ştiinţifice a doamnei Elena Ceauşescu, după publicarea în limba elenă a lucrării „Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari". Această nouă lucrare, rezultat al unei cunoaşteri profunde şi al unor cercetări şi experienţe tehnologice îndelungate, oferă un bogat material cercetătorilor de specialitate.

Prezentînd cartea, aş dori să subliniez că doamna Elena Ceauşescu este, după cum ştim cu toţii, tovarăşa şi colaboratorul şefului statului român, domnul Nicolae Ceauşescu. Alături de el, dar şi în calitatea domniei sale de prim viceprim-ministru al guvernului român, împărtăşeşte răspunderea şi onoarea conducerii politice a acestei ţări dinamice, cu o îndelungată istorie".

„La legăturile care unesc Grecia şi România — continuă autorul prefeţei — doamna Elena Ceauşescu, care, după cum se ştie, este şi membru corespondent al Academiei din Atena, a adus o contribuţie deosebită şi este cert că va continua să şi-o aducă şi în viitor. Totodată, în calitate de preşedinte al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie din România, doamna Elena Ceauşescu este personalitatea competentă care elaborează şi coordonează, la nivel guvernamental, punerea în aplicare a programelor de dezvoltare ştiinţifică, tehnică şi culturală a României. Astfel, avînd dubla calitate — a personalităţii politice şi a cercetătorului ştiinţific — academician doctor inginer Elena Ceauşescu este în măsură să aprecieze în modul cel mai competent necesităţile ţării sale în domeniile ştiinţei şi culturii şi, în acelaşi timp, să-şi aducă contribuţia la o colaborare tot mai apropiată şi mai strînsă între ţările noastre, la consolidarea prieteniei şi păcii în Balcani".

În încheiere, ministrul grec al ştiinţelor şi culturii scrie: „Manifestîndu-mi bucuria pentru acest eveniment editorial — traducerea în limba elenă a acestei noi cărţi a doamnei Elena Ceauşescu — exprim urarea şi speranţa că lucrarea se va bucura de succesul la care o îndreptăţeşte înalta sa valoare şi importanţa ştiinţifică".

* * *

cronică

Al II-lea simpozion național de inginerie a sistemelor și cibernetică industrială, București, 19-20 dec. 1980

În zilele de 19—20 decembrie 1980, a avut loc la București „Al II-lea simpozion național de inginerie a sistemelor și cibernetică industrială", organizat de Catedra de organizare și conducere industrială, din Institutul politehnic-București. La lucrările simpozionului au participat cadre didactice din toate centrele universitare din țară, cercetători din numeroase unități de cercetare și proiectare, ingineri, tehnicieni, și specialiști din numeroase ramuri industriale inclusiv din cadrul chimiei cît și numeroși studenți. Lucrările simpozionului s-au desfășurat în șase secții.

În secția I-a, Cibernetică industrială, s-au prezentat lucrări de o înaltă ținută științifică ce au dezbătut problemele cibernetizării în organizarea și conducerea producției, respectiv a sistemelor economice. Se pot cita astfel lucrările: Sistemele cibernetico-economice în perfecționarea proceselor de producție — C. Bilciu; Perfecționarea sistemelor de organizare și conducere cu ajutorul tehnicii de calcul — N. Oprea și E. Niculescu; Modele cibernetice pentru organizarea și conducerea sistemelor economice — P. Constantinescu, precum și alte lucrări.

În secția a II-a, Ingineria sistemelor industriale s-au prezentat lucrări, cum ar fi: Unele probleme economice ale utilizării roboților industriali — P. Szel, A. Paris și C. Stăncescu; Sisteme de pregătire tehnică a fabricației pentru întreprinderi constructoare de utilaj chimic și tehnologic — S. Trufinescu, M. Popescu, C. Radu, Gh. Bijan și C. Oțeteleșanu; Fiabilitatea sistemelor de organizare și conducere în condițiile noului mecanism economico-financiar — G. Pleșoianu; Alegerea criteriilor de calitate în proiectarea sistemelor — V. Ionescu; Cu privire la abordarea sistematică a consumului de masă și energie în sistemul industrial — tehnologiile circular-active — G. Cojocaru; Amplasarea teritorială optimă a unei unități industriale în raport cu furnizorii și beneficiarii — W. Kraft și C. Scarlat; Relația organizare-conducere-inginerie tehnologică în concepția proiectelor de organizare pentru noile obiective — R. Sogan, etc.

Secția a III-a, Sisteme informatice pentru conducere, a cuprins numeroase lucrări din care se citează: Planificarea producției la o centrală industrială cu ajutorul modelelor matematice fuzzy — G. Florescu; Considerații privind elaborarea unui model al informatizării economiei — I. Popescu, M. Guran și O. Rădulescu; Realizarea tezaurului de descriptori din standardele de stat românești — Gh. Luchian; Optimizarea matematică continuă și discretă utilizînd minicalculatorul programabil — C. Stăncescu, A. Paris și F. Manolache; Realizarea unei baze de date economice operative — R. Zamfirescu, R. Dănescu și D. Teodor.

Secția a IV-a, Organizarea sistemelor industriale, a cuprins, de asemenea, comunicări importante din care se citează: Model matematic privind abordarea unitară a activităților de planificare-desfacere și aprovizionare, ținînd seama de noul mecanism economico-financiar — T. Homoș, D. Babuș și N. Zaharia; Utilizarea microprocesorului în procesul decizional — T. Homoș, C. Scarlat și M. Socaciu; Unele aspecte ale problemei definirii capacității de producție — T. Homoș, N. Costake și C. Scarlat; Locul microprocesoarelor în conducerea proceselor tehnologice din industria chimică — M. Gruescu; Optimizarea stocurilor parte componentă a oricărui sistem integrat de prelucrare automată a datelor, din cadrul sistemelor industriale — G. Pocinog, Gh. Crișan și C. Szasz; Conducerea întreprinderilor și noua calitate — M. Dumitrescu; Pregătirea fabricației factor determinant în creșterea productivității muncii și reducerea costurilor — D. Mintulescu și N. Bogdan.

Secția a V-a, Energia și mediul, a reunit o diversitate de lucrări cu o bogată tematică din care se citează: Ingineria conducerii modale a sistemelor de energie — A. Carabulea și M. Eremia; Ingineria proceselor informatice — decizionale — A. Carabulea, L. Luca și C. Bunescu; Contribuții la tipologia și la evaluarea efectelor economice și a importanței lucrărilor de cercetare științifică — M. Duma; Ingineria organizării sistemelor de energie — A. Carabulea; Cu privire la organizarea unitară a activității de cercetare — proiectare în domeniul protecției mediului — S. Ciurea; Tendințe în dezvoltarea tehnologiilor industriale în vederea protecției atmosferei — V. Părăușanu, S. Ivancenco, G. Pogonaru și C. Bădărău; Dinamica unor activități enzimatice în procesul adaptării unui nămol sintetic pe ape reziduale — E. Ghergheata, E. Ilica, K. Kellner și C. Tăutu.

Secția a VI-a, Progres tehnic și eficiență în sistemele industriale, a reunit lucrări cu o tematică variată cum ar fi: Noul mecanism economico-financiar și modernizarea forțelor de producție — A. Bazac; Utilizarea corelației informaționale în analiza investițiilor realizate și a fondurilor fixe puse în funcțiune în R.S. România — M. Măceșanu și I. Nistor; Unele criterii economice de optimizare în conducerea asistată de calculatorul electronic a instalațiilor de piroliză din industria chimică — H. Grigoriu, W. Kraft și D. Ionescu; Exprimarea valorii produselor prin conținut în energii primare, criterii de bază pentru alegerea variantei optime de proces în industria chimică — V. Părăușanu, G. Pogonaru, A. Bădărău și L. Dumitrache; Cercetări noi privind perfecționarea metodologiei de fundamentare a valorii producției nete și a funcției sale de reglare în noul mecanism economico-financiar — M. Popa și A. Vlăducu; Aspecte cibernetice ale eficienței sistemelor de cercetare științifică în chimie — Gh. Deixner, A. Velniceriu și N. Grigorescu; Mărirea eficienței unor procese tehnologice prin valorificarea coproduselor de pe platforma industrială Săvinești — S. Crețu, L. Băloiu, I. Ponoran, C. Călin, I. Frăsineanu, P. Sîrbu și S. Klein.

În cadrul simpozionului s-au organizat patru mese rotunde prezentîndu-se comunicări și referate ce au prilejuit ample discuții și dezbateri.

La masa rotundă cu tema „Perfecționarea structurii secțiilor mecano-energetice și gospodărirea rațională a consumurilor de energie în cadrul întreprinderilor industriale", s-au dezbătut tematici ce s-au referit la preocupări și tendințe privind organizarea rațională a consumurilor de energie în întreprinderi, perspectiva organizării secțiilor mecano-energetice și gospădărirea optimală a consumurilor de energie.

La masa rotundă avînd ca temă „Schimb de experiență privind utilizarea minicalculatoarelor în organizarea producției și în procesul de învățămînt cu utilizatorii configurațiilor wang", s-au prezentat comunicări și dezbateri cu caracter pregnant inovator, cum ar fi: Asupra unor posibilități de testare a inventivității cu ajutorul calculatorului electronic — D. Lixandroiu; Modele matematice și programe privind penetrarea și difuziunea tehnologiilor energetice în sistemele economice — A. Gheorghe și A. Popovici; Sistem informatic la nivelul unui institut de cercetări pentru epurarea apelor în vederea conducerii cu ajutorul calculatorului a activității de cercetare-proiectare — S. Ciurea și M. Popa; Contribuții la elaborarea programelor coordonatoare pentru asimilarea produselor noi utilizînd configurația de calcul wang — T. Homoș, M. Macavescu și D. Socaciu-Marinescu; Sistem informatic pentru conducerea activității de cercetare-proiectare — M. E. Dan și C. Scarlat.

Masa rotundă avînd ca temă „Participarea tinerilor specialiști din unitățile industriale la perfecționarea activității de organizare și conducere", a reunit un mare număr de specialiști. Dezbaterile au constituit o mărturie a maturității tinerilor specialiști ce contribuie la perfecționarea continuă a activității unităților productive în etapa actuală.

În cadrul mesei rotunde „Perfecționarea predării disciplinelor de organizare și conducere a întreprinderilor, sisteme informatice și analiza activității întreprinderilor în concordanță cu noul mecanism economico-financiar", s-au reunit cadrele didactice și specialiștii catedrelor respective, dezbătînd probleme actuale ale perfecționării continue a predării disciplinelor respective.

Simpozionul s-a desfășurat într-un cadru organizatoric modern, la lucrări și discuții participînd numeroase cadre tinere și specialiști de renume care au imprimat un grad de profesionalism și nivel științific ridicat acestei manifestări.

A. VELNICERIU

ROBERT TIBERIU LIPKOVICS
SILVIA DUMITRESCU

Contribuții la valorificarea unor componenți polimerizabili din benzina de piroliză

III. Ciclopentadiena (CPD) și diciclopentadiena (DCPD)*

C.Z. 665.652.2; 547.514.72

Se prezintă posibilitățile de obținere a ciclopentadienei și a diciclopentadienei din materii prime de proveniență diferită. Se dezvoltă procedeele care pornesc de la fracțiunea C_5 din benzina de piroliză, făcîndu-se unele aprecieri asupra acestora. Se face o trecere în revistă a proprietăților produsului și a domeniilor de utilizare.

The possibilities to obtain cyclopentadiene and dicyclopentadiene from raw materials of a different source are presented. Some appreciations are given on the processes which were developed starting with C_5 fraction from pyrolysis gasoline. The properties of the product and the application fields are reviewed.

Делается обзор свойств продукта и области использования. Представляются возможности получения ЦПД и ДЦПД из сырья разного происхождения. Развиваются способы, основанные на фракции C_5 из пиролизного бензина, производя некоторые оценки над этими.

Fracțiunea C_5 din benzina de piroliză s-a impus ca principala sursă pentru obținerea CPD și DCPD, întrucît prezintă avantaje nete din punct de vedere tehnic și economic față de uleiul de gudron, în care se găsesc cantități mici de CPD + DCPD. Prin cocsificarea a 1000 tone cărbune rezultă 10—20 kg CPD [1].

Valorificarea CPD și a altor subproduse rezultate din instalațiile de piroliză, mărește economicitatea acestora și creează noi surse de materii prime pentru industria chimică. Consumul limitat al CPD + DCPD numai pentru sinteza unor rășini și a unor produse utilizate în agricultură a determinat căutarea de noi domenii de utilizare.

Sinteza cauciucurilor etilenă-propilenă-termonomer (ETP) a determinat creșterea acestui consum ca DCPD sau la sinteza etilidennorbornenei (ENB), termonomerul cel mai utilizat. Disponibilitățile din instalațiile de piroliză, 2—4% față de producția de etilenă, în cazul pirolizei benzinelor și de 6—8% a motorinelor, vor putea fi absorbite numai în sinteza cauciucului transpolipentenameric (TPA) prin polimerizarea de tip Zigler a ciclopentenei [2, 3, 4].

În cazul valorificării izoprenului din benzina de piroliză, unele dintre fazele tehnologice pentru separarea CPD sînt comune, ceea ce face ca procesul să se simplifice și să se realizeze în condiții tehnico-economice deosebit de avantajoase.

* Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. 30, nr. 5, 1979, p. 421.

Chim. ROBERT T. LIPKOVICS, Combinatul petrochimic Midia—Constanța.
Ing. SILVIA DUMITRESCU, Institutul de cercetări inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

1. Materia primă pentru obținerea CPD și DCPD

Principala materie primă este benzina de piroliză. Cantitatea rezultată din instalațiile de piroliză, compoziția ei depind în mare măsură de natura chimică a materiei prime pirolizate și de condițiile de piroliză: temperatură, presiune, timp de ședere, diluție cu abur etc. În general materiile prime mai grele și hidrocarburile naftenice dau o cantitate mai mare de CPD. Valorificarea subproduselor prin chimizare devine mai importantă pe măsura creșterii ponderii materiilor prime lichide în instalațiile de piroliză.

În Europa de Vest și Japonia, aproape întreaga producție de etilenă se realizează din materii prime lichide. În S.U.A. în anul 1975 din producția de 9 mil. t etilenă, 1/3 s-a obținut din materii prime lichide [3]. Cota parte de produse lichide formate, față de materia primă, crește de la 1,5% în cazul etanului, la 8,3% la propan, la 13,2% la butan, la 19—20% la benzine 30—100°C, la 24% la benzine 35—155°C și la 25,3% la benzine 41—154°C [3].

Conținutul de CPD în fracțiunea C_5 este de 10—20%, aproximativ același ca cel de izopren. Piperilenele reprezintă 70—80% față de CPD. Fracțiunea C_5 se formează 1,5% față de propan sau butan circa 2,5% față de benzine și 3% față de motorină. În benzinele indigene, concentrația de CPD + + DCPD este de circa 4%, ceea ce corespunde la o instalație standard de 100 000 t/an etilenă, la un potențial de circa 4 000 t/an [6,7]. În Europa de Vest s-a estimat pentru 1980 un potențial de circa 500 000 t CPD la o producție de 17 mil. t. etilenă [1].

Distribuția CPD în fracțiunea C_5, respectiv C_{6+} depinde în mare măsură de timpul și condițiile de

Tabelul 1

COMPOZIȚIA TIPICĂ A FRACȚIUNII C_5 DIN BENZINELE DE PIROLIZĂ INDIGENE COMPARATIV CU ALTE INDICAȚII

Nr. crt.	Componenți	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]
1	C_4	— —	—	0,5	6,24	1,5
2	Izopentan	12,94—15,79	11,27	15,0		14,4
3	*n*-Pentan	24,75—27,32	22,46	22,1		17,0
4	3-Metil-butenă-1	0,09—0,11	—	0,6		9,2
5	2-Metil-butenă-1	8,35—8,70	6,77	4,7		
6	2-Metil-butenă-2	1,90*—1,95*	1,60	2,6		
7	1-Pentenă	4,08—4,85	2,69	3,4	40,31***	3,3
8	2,2-Dimetil butan	—		0,1		
9	1,4-Pentadienă	1,30—1,58	1,03	1,6		
10	*Trans*-2-pentenă	3,58—3,59	2,53	3,3		3,2
11	*Cis*-2-pentenă	2,46—2,48	1,39	2,1		
12	2,3-Dimetil butan	—		0,1		
13	Izopren	12,17—12,58	15,25	15,0	11,25	17,0
14	2-Metil-pentan	—		0,6	16,67****	3.0****
15	3-Metil-pentan	—		0,3		
16	Ciclopentan	2,55**—2,76**	1,81	0,9		1,0
17	*n*-Hexan	—		2,1		
18	*Trans*-1,3-pentadienă	8,28—9,39	10,91	5,5	8,48	11,4
19	*Cis*-1,3-pentadienă			3,2		
20	Ciclopentenă	2,20—2,51	3,57	1,8		2,5
21	CPD + DCPD	8,60—13,14	18,72	14,5	17,05	16,5
	$\frac{\text{Izopren}}{\text{CPD + DCPD}}$	$\frac{1}{0,71} - \frac{1}{1,04}$	$\frac{1}{1,22}$	$\frac{1}{0,97}$	$\frac{1}{1,51}$	$\frac{1}{0,97}$

* Inclusiv pentina-1
** Inclusiv pentina-2
*** Inclusiv ciclopentan
**** Inclusiv *n*-hexan

depozitare a benzinei de piroliză, de modul de separare a fracțiunii C_5. Depozitarea îndelungată și căldura determină dimerizarea CPD, reducîndu-se cota parte repartizată în fracțiunea C_5.

În tehnologiile clasice de prelucrare a benzinei de piroliză se consumă hidrogen pentru hidrogenarea CPD și DCPD, fără ca derivații hidrogenați ai acestora să prezinte interes drept componenți octanici. Separarea CPD și DCPD apare deci utilă și sub aspectul realizării unor economii la condiționarea benzinei de piroliză.

Tehnologiile cunoscute separă CPD din fracțiunea C_5 de piroliză, care în cazul benzinelor de piroliză din țara noastră reprezintă 17,88—21, 84%, deci o cantitate de 17 880—21 840 t/an în cazul unei instalații standard de 100 000 t/an etilenă. În tabelul 1 se prezintă compoziția tipică a fracțiunii C_5 din instalațiile de piroliză din țara noastră, comparativ cu alte surse [7—11] și raportul izopren/CPD, care variază în limitele 1/0,71—1,51, putîndu-se astfel corela potențialele celor doi componenți cu posibilitățile de obținere concomitentă, ceea ce are un efect determinant asupra costului. Avantajul cuplării celor două tehnologii apare și din faptul că în tehnologia izoprenului se realizează o preconcentrare a CPD + DCPD. Numai instalații de cel puțin

Tabelul 2

PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI ALE CICLOPENTADIENEI ȘI DICICLOPENTADIENEI

Proprietatea	CPD	DCPD
Formulă brută	C_5H_6	$C_{10}H_{12}$
Masa moleculară	66,10	132.20
Stare fizică	lichid	cristale
Miros	terpenic	camforic
Punct de topire, °C	—97,2	32,5
Punct de fierbere, °C/1013 mbar	40,2	172,8
Temperatura critică, °C	232	383
Presiune critică, bar	51,7	30,4
Densitate, g/cm³	0,8021	0,9773 (32,6°C)
Indice de refracție, n_D^{20}	1,4429	1,5050 (35°C)
Căldura de topire, kJ/kg la 32,5°C	—	15,835
Căldura specifică, kJ/kg la 25°C: — gaz (1 bar)	1,074	0,935 (33°C)
— lichid	1,780	1,311
Căldura de vaporizare, kJ/kg	418,05 (40,2°C)	321,8 ± 9,5 (172,8°C)
Căldura de dimerizare, kJ/kg la 25°C (lichid)	584±20	—
Căldura de ardere, kJ/kg	53649	44170
Presiune de vapori, mbar, la 20°C	451	4
Punct de inflamabilitate, °C	—50	41
Punct de aprindere, °C	640	510
Ușor solubil în:	Etanol	
	Dietileter	
	Eter de petrol	
	Benzen	
	Toluen	
Greu solubil în:	Apă	
Punct de fierbere azeotrop binar, °C, la $p = 1013$ mbar:		
CPD 31% mol.-*n*-Pentan; 69% mol.	35,3	
CPD 37% mol.-2-Metilbutenă-2; 63% mol.	38	
CPD 3% mol.-*cis*-Pentenă-2; 97% mol.	36,9	
Concentrația maximă admisibilă în aer, la 20°C		0,3 mg/m³

20 000 t/an izopren de extracție sînt competitive cu cele de sinteză de 40 000 t/an, capacitate minimă considerată economică, rezultă necesitatea concentrării fracțiunii C_5 de la mai mulți producători pe o platformă unică, chiar în cazul unor capacități mari de piroliză [25].

Separarea CPD din benzinele de piroliză într-o formă mai ușoară decît din uleiul de gudron rezultat la cocsificarea cărbunelui, a determinat o scădere a prețului acesteia la 2/3 din prețul etilenei în anul 1976, față de 4 ori prețul etilenei în perioada 1950—1970 [1].

În S.U.A. în anul 1970, din potențialul de 20 mil. lb/an CPD din distilatul benzenic de la cocserii și de 80 mil. lb/an din benzina de piroliză, s-au valorificat 67 mil. lb/an de către marile companii Exxon, Gulf Oil, Monsanto, Union Carbide și Velsicol, la un preț de 4/lb. [12].

2. Proprietățile CPD și DCPD

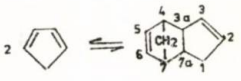
În cele ce urmează se prezintă principalele proprietăți, hotărîtoare pentru aprecierea posibilităților de utilizare și pentru folosirea unei anumite tehnologii.

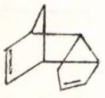
a. *Proprietăți fizice*

În tabelul 2 se prezintă principalele proprietăți fizice [13].

b. *Proprietăți chimice*

CPD este o diolefină reactivă, cele două legături duble conjugate activînd grupa metilenică dintre ele. Dimerizează chiar la temperatura camerei, din care motiv se depozitează, se transportă și se comercializează numai ca DCPD (4,7-metano-3a, 4, 7, 7a tetrahidroinden).

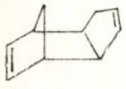




I

DCPD se prezintă în două forme stereoizomere:

I — forma endo — formată sub 40°C foarte reactivă, are p.t. = 32°C.



II

II — forma exo — formată la peste 40°C, are p.t. = 19°C, și este mai stabilă.

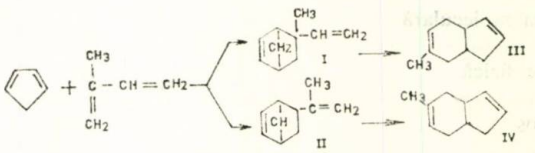
Peste 100°C din CPD se formează, pe lîngă DCPD, tri,- tetra- și penta — CPD, care pot trece într-un polimer amorf insolubil. Oligomerizarea are loc după un mecanism de reacție Diels-Alder necatalitică.

Dimerizarea poate avea loc în fază gazoasă sau lichidă. Este o reacție de ordinul 2, cu constanta de viteză la 25°C, $K_0 = 3{,}0.10^{-3}$ l/mol.h, nesemnificativ influențată de solvenți. Este puternic exotermă, putînd duce la autoîncălzirea produsului. La +10°C viteza de dimerizare este de circa 1%/h, la −20°C scade la 0,05%/h și la −80°C, CPD este practic stabilă.

Prin descompunere termică DCPD trece în CPD.

Prin reacția Diels-Alder a CPD cu anhidrida maleică se formează anhidrida 3,6-endometilen-1, 2, 3, 6-tetra-hidro -*cis* — ftalică. Cu butadiena formează vinilnorbornena, 5 vinilbiciclo (2, 2, 1)-2 heptena, cu utilizări la sinteza rășinilor alchidice și a ENB.

Cu diene aciclice, CPD formează codimeri cu structură bicicloheptenică sau dihidroindenică [14]. Datorită stabilității superioare a structurii dihidroindenice, forma bicicloheptenică izomerizează în cea dihidroindenică:



În prezență de catalizatori se obțin polimeri solubili cu grad de polimerizare 17—150. În prezența aerului masa moleculară ajunge la milioane [13].

Prin oxidare cu oxigen, CPD și DCPD formează peroxizi care prin concentrare se pot descompune violent, fapt ce impune precauții: pernă de azot, inhibitori de oxidare și polimerizare în procesul de obținere, depozitare și transport.

Cu apa oxigenată, CPD în prezență de catalizator OsO_4, formează ciclopendiolen și tetrahidrociclopentan, iar în prezența V_2O_5 acid maleic. Cu halogenii și hidracizii reacționează prin adiție. Cu acid clorhidric formează clorciclopentena. Cu cetone și aldehide formează prin condensare fulvene colorate, reacție utilizabilă pentru purificarea unor substanțe de CPD.

Prin înlocuirea hidrogenului din grupa metilenică cu unele metale, se formează derivați organometalici de tip metalocen, ca ferocenul — bisciclopentadienil de fier.

Prin hidrogenarea CPD se obține ciclopentenă, ciclopentan sau amestecul acestora.

c. *Efect toxicologic*

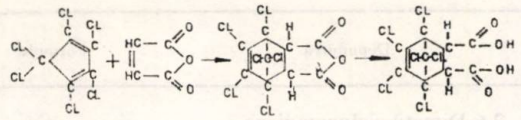
CPD are o acțiune narcotică și iritantă asupra pielii și a mucoaselor. Date toxicologice cantitative nu sînt cunoscute pentru determinarea acțiunii narcotice [15]. Se recomandă ca CPD și DCPD să fie manipulate în condiții de ventilație foarte bună, pentru a se reduce inhalarea și pentru a se evita contactul cu pielea.

3. Utilizările CPD + DCPD

Disponibilitățile de CPD au determinat căutarea de noi domenii de utilizare, pe lîngă insecticide clorurate și rășini sintetice. Insecticidele: Clorden, Clordan, Heptaclor, produse de Velsicol, Aldrin, Endrin și Dieldrin, produse de Shell, se obțin din hexaclor CPD. Producția lor depășește 20 000 t/an în S.U.A. deși toxicitatea lor a impus restricții în privința utilizării. Hercules produce un pesticid foarte puternic „Herban" pe bază de DCPD.

Unii derivați halogenați ai CPD și DCPD, în special cei hexaclorurați, sînt utilizați ca agenți de ignifugare la rășini poliesterice și spume poliuretanice. Acidul clorendic (acidul HET), produsul de reacție a hexaclor-CPD cu anhidrida maleică, hidrolizat, conține 55% clor și înlocuiește anhidrida maleică la fabricarea poliesterilor nesaturați. Produsul finit trebuie să conțină 18—20% clor, la care contribuie

și poliolii halogenați introduși:



Proprietățile de ignifugare foarte bune ale acidului HET, ca și ale decloranului, produsul de dimerizare a hexaclor-CPD, determină creșterea consumului de CPD în acest scop, care a ajuns la zeci de mii de tone.

Un consumator important de DCPD este industria rășinilor sintetice, pentru adezivi, lacuri, emailuri și vopsele. La rășinile de petrol, DCPD determină creșterea punctului de înmuiere și a gradului de nesaturare. Rășinile de petrol puternic nesaturate, copolimerizează la cald cu uleiuri sicative sau cu rășini alchidice, obținîndu-se vopsele ieftine, ușor sicative, cu luciu și rezistență foarte bune [1].

Prin polimerizarea la cald a unor concentrate de 70—80% DCPD, se obțin rășini de DCPD de tip Piccodien, cu grad de polimerizare scăzut, din care în S.U.A. se produc 50 000 t/an, folosite în industria cauciucului, ca adezivi și lac de acoperire.

DCPD de puritate ridicată se folosește la obținerea de rășini de hidrocarburi Escorez, seria 4000 și 5000, produse de Exxon la Port Jeröme — Franța, care practic sînt incolore. Seria 4 000 conține legătura dublă, poate fi modificată ușor și se utilizează ca înlocuitor al colofoniului în industria cauciucului, la cerneluri și vopsele. Seria 5 000 seamănă și ca aspect cu colofoniul și îl poate înlocui în utilizări.

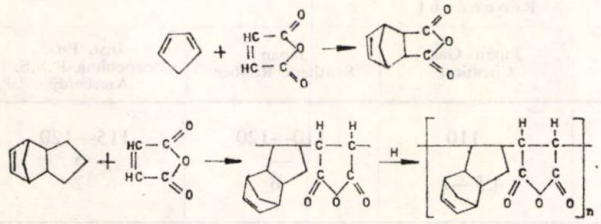
Concentrate de 85% DCPD se utilizează la modificarea rășinilor poliesterice nesaturate, cărora le conferă stabilitate chimică și termică, precum și proprietăți electrice foarte bune.

În anul 1973, în S.U.A. din consumul de 57 000 t DCPD, 35% reveneau sintezei insecticidelor și 45% celei de rășini [13].

În ultimii ani, pe plan mondial, crește consumul pentru materiale plastice armate cu fibre de sticlă și pentru vopsele, în special prin reducerea casanței la rășini de tip Polyset seria 200 [10].

Rășina Cideca, poliester nesaturat, rezultat din Cydecanol cu un polialcool și anhidridă maleică, obținut la rîndul lui din DCPD cu apă, în prezență de acid sulfuric, drept catalizator, polimerizează catalitic, fără adaos de monomer reactiv, cu formarea unei rășini tridimensionale [10]. Adăugînd umplutură, se obține un material de injecție ieftin, cu foarte bune proprietăți termice, mecanice și electrice, larg utilizat în electrotehnică și electronică.

CPD și DCPD cu anhidrida maleică formează anhidrida nadică, cu temperatura de fierbere 164—165°C, forma *cis* și 143°C forma *trans*, respectiv rășina CM cu utilizări în sinteza materialelor plastice, a rășinilor sintetice, ca agent de întărire la rășini epoxi:



Rășina PN a firmei Showa Denko, obținută prin polimerizarea cu rupere de ciclu a norbornenei, produsul de sinteză a CPD cu un monomer vinilic, este transparentă, cu proprietăți mecanice și o prelucrabilitate foarte bună. De fapt, este un tip de cauciuc norbornenic, obținut cu un sistem catalitic care permite polimerizarea norbornenei cu grupe funcționale.

CDF Chimie Franța obține cauciucul norbornenic propriu-zis prin polimerizarea cu un sistem catalitic cu component pe bază de wolfram și alchilaluminiu.

DCPD este utilizată la sinteza ENB care conferă cauciucurilor EPT proprietăți mecanice și în special, de vulcanizare foarte bună, chiar la dozaje mici, de circa 3% și a căror producție crește rapid. Ca termonomer se folosește și DCPD, mai ieftină, care conferă vulcanizatelor stabilitate față de ozon foarte bună; celelalte proprietăți sînt însă inferioare față de ENB. Se mai utilizează ca termonomer propenilnorbornena, produsul de sinteză a CPD cu piperilene.

Consumator mare de CPD este cauciucul polipentenameric, care se obține prin polimerizarea ciclopentenei, produsul de hidrogenare a CPD, în prezență de solvenți, catalizatori organometalici și inițiatori de radicali liberi peroxidici. La Dortmagen — R.F.G. există o uzină de 70 000 t/an.

Utilizări de perspectivă ale CPD sînt metalocenii, catalizatori de combustie la carburanți, alcaloizi, torpolenă, produsul de condensare cu diclorcetena, hidrolizat etc.

În anul 1973, în S.U.A. din consumul de DCPD, 11% (5300 t) se utilizau pentru producerea a 150 000 t cauciuc EPT. Japonia importa 500 t ENB în același scop. Utilizarea în viitor pentru sinteza cauciucului polipentenameric poate determina un ritm de dezvoltare a producției de CPD deosebit de mare, care va depăși 9% cît s-a estimat pentru domeniile clasice [13].

În Europa de vest, în anul 1974, a existat un potențial de 414 000 t/an CPD de proveniență petrochimică, repartizate astfel:

R.F.G.	92 000 t	Țările de Jos	97 000 t
Anglia (1975)	65 000 t	Italia	77 000 t
		Franța	83 000 t

4. Obținerea CPD + DCPD

Prezența în fracțiunea C_5 a unui număr mare de componenți cu temperatura de fierbere pe o plajă îngustă, formarea de numeroase amestecuri azeotrope etc., pe lîngă variația compoziției fracțiunii C_5, fac ca tehnologia de obținere a CPD sau a DCPD, de calitate standard să implice greutăți, ingineria de bază și proiectarea trebuind să asigure elasticitatea necesară instalației.

În majoritatea proceselor tehnologice se separă CPD sub formă de DCPD, prin dimerizare.

Prin distilare DCPD se preconcentrează la 60—70%, și se purifică prin monomerizare—redimerizare—distilare, obținîndu-se DCPD cu o concentrație minimă de 95%. Prima dimerizare impune condiții prin care să se reducă reacțiile secundare de formare de codi-

Tabelul 3

PRINCIPALII DIMERI ŞI CODIMERI FORMAŢI LA DIMERIZAREA CPD

Nr. crt.	Denumirea	Formula	Nr. crt.	Denumirea	Formula
1	Diciclopentadiena		15	2,6-Dimetil-ciclooctadiena	
2	Metil-diciclopentadiena		16	1-Metil-1 vinil-2 izopropenil-ciclobutan	
3	2-Izopropenilbiciclo-[2.2.1]-heptena [5]		17	3-Metil-4 propenil-ciclohexena [1]	
4	4,7,8,9-Tetrahidro-5 metil-inden		18	3,4-Dimetil-5 vinil-ciclohexena [1]	
5	3-Propenil biciclo-[2.21]-heptena [5]		19	3,5-Dimetil-4 vinil-ciclohexena [1]	
6	2-Metil-3 vinil biciclo-[2.21]-heptena [5]		20	3-Metil-5 propenil-ciclohexena [1]	
7	2-Vinil biciclo-[2.21]-heptena [5]		21	Di-propenil-ciclobutan	
8	4.7.8.9-Tetrahidroinden		22	1-Vinil-2 propenil-4 metil-ciclobutan	
9	Di-metilciclopentadiena		23	3-Metil-4 propenil-ciclohexena [1]	
10	2-Metil-4 izopropenil-ciclohexena [1]		24	3,7-Dimetil-ciclooctadiena	
11	1-Metil-4 izopropenil-ciclohexena [1]		25	3,4-Dimetil-ciclooctadiena	
12	2,4 Dimetil-4 vinil-ciclohexena [1]		26	Vinil-ciclohexena	
13	1,4 Dimetil-4 vinil-ciclohexena [1]		27	Di-vinil-ciclobutan	
14	2,5-Dimetil-ciclooctadiena		28	Ciclooctadiena	

meri ai CPD cu alte diene: butadiena, izopren, *cis* + *trans*-piperilene, MeCPD etc., a dimerilor sau a codimerilor acestora între ele (tabelul 3). Prezenţa acestora îngreuiază purificarea DCPD, consumă CPD şi alte diene. Cinetic, condiţiile sînt favorabile pentru dimerizarea CPD (fig. 1), reacţie puternic exotermă, Q = 18 kcal/mol. Se obţin conversii şi selectivităţi ridicate la 100—130°C şi durată de 1—3 ore [13]. Pentru creşterea selectivităţii, dimerizarea se realizează în două trepte sau în mai multe, sau se aplică extracţia ori distilarea extractivă.

În funcţie de materia primă şi de tehnologia aplicată, calitatea produsului finit diferă.

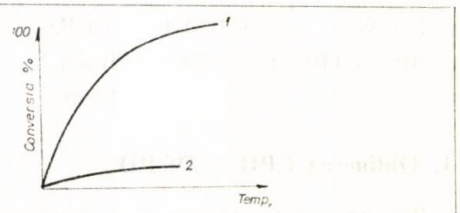


Fig. 1. Dimerizarea ciclopentadienei în prezenţa izoprenului la circa 100°C:
1 — ciclopentadiena; *2* — izopren

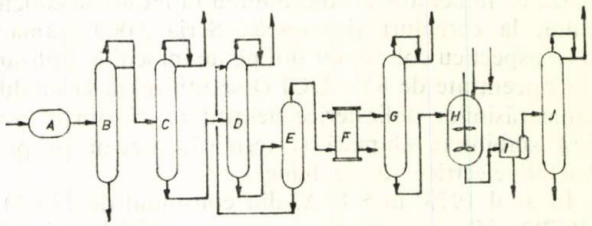


Fig. 2. Separarea CPD — procedeul Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.

A — dimerizare; *B* — separare; C_5 *C* — separare uşoare (acetilenice C_5); *D* — separare diolefine-DISTEX-ACN; *E* — desorbţie diolefine; *F* — spălare diolefine; *G* — separare uşoare (1,4-pentadienă, butină-2, etc.); *H* — tratare soluţie Na metalic; *I* — centrifugare; *J* — separare izopren.

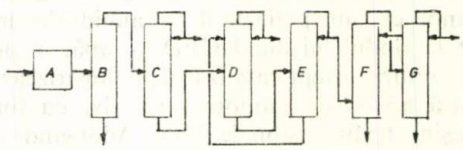


Fig. 3. Separarea CPD — procedeul Japan Gas Chemical Company inc.:

A—dimerizare; *B*—separare C_5; *C* — separare uşoare (acetilenice C_4); *D* — separare diolefine-DISTEX-ACN-Bmetoxi-PN; *E* — desorbţie diolefine; *F* — spălare diolefine; *G* — separare izopren finit.

Tabelul 4

CONDIŢII DE DIMERIZARE

Parametrii	Procedeul				
	Limită	Monsanto	Japan Gas Chemical	Japan Synthetic Rubber	Inst. Proc. Petrochimic-R.S.S. Azerbaidjan
Temperatura, °C	80—150	95—105	110	110—120	115—120
Presiunea, at	1—30	3,5—7	—	—	5
Durata, h	0,5—30	0,5—2,5	4,5—7	6	2

Procedeele de separare a CPD din fracțiunea C_5 de piroliză, pot urmări îndepărtarea CPD pentru obținerea izoprenului de înaltă puritate, recuperarea CPD sau recuperarea concomitentă a izoprenului și a CPD.

4.1. *Procedee de îndepărtare a CPD pentru obținerea izoprenului de înaltă puritate*

Se obține izopren de înaltă puritate, după reducerea conținutului de CPD pînă la 0,3—3% în fracțiunea C_5.

Prin procedeul Japan Synthetic Rubber Co. Ltd. [16] (fig. 2) se obține izopren de 99,8% și maxim 5 p.p.m. CPD prin dimerizare, distilare extractivă cu ACN încadrată între rectificări succesive și reținerea urmelor de CPD și de hidrocarburi acetilenice cu sodiu metalic în soluții de alcooli alifatici C_1—C_{18}.

Procedeul Japan Gas Chemical Co. Inc. [17] (fig. 3) realizează aceleași performanțe prin dimerizare și distilare extractivă, intercalată între rectificări succesive.

Procedee de mai mică importanță tehnică, dificile de realizat ca: distilarea azeotropă cu acetonă, metilformiat, *n*-pentan etc. [19, 20], condensarea cu aldehidă, cetone [21, 22], acizi carboxilici sau anhidridele acestora [23], congelarea fracționată [24], etc, urmăresc să purifice fracțiunea izoprenică de urme de CPD.

4.2. *Procedee de recuperare a CPD*

În cazul mai simplu, recuperează CPD, fără o recuperare concomitentă a izoprenului, determinant fiind DCPD.

Cînd recuperarea CPD se grefează pe o tehnologie de bază, pentru izopren de înaltă puritate, problema se complică prin necesitatea de a obține purități și recuperări maxime din ambele produse. Tehnologia de bază poate determina hotărîtor tehnologia secundară, performanțele ei.

Punctele de fierbere apropiate ale majorității hidrocarburilor C_5 [7], fac separarea CPD prin distilare, practic imposibilă. Majoritatea tehnologiilor recurg la dimerizarea termică a CPD la DCPD, separînd și valorificînd apoi dimerul rezultat. Unele procedee tehnologice separă CPD ca atare, care este folosită imediat.

4.2.1. *Procedee de recuperare a CPD prin dimerizare*

Se aplică în principal în cazul fracțiunilor C_5 bogate în CPD, care se separă aproape complet prin dimerizare. Condițiile de dimerizare variază în limite largi și sînt determinante asupra gradului de separare a CPD și a selectivității reacției de formare a DCPD (tabelul 4).

Prelucrarea ulterioară a fracțiunii DCPD rezultată de la dimerizare, se poate realiza prin monomerizare, extracție, distilare sau combinarea acestora. Condițiile în care s-a realizat dimerizarea și calitatea impusă pentru DCPD, produs finit sînt determinate. Epuizarea avansată a fracțiunii DCPD de componenții ușori necesită o rectificare, de preferință sub vid, pe o coloană cu 5—15 talere, temperatura fiind limitată în fierbătorul coloanei la 145°C, pentru a evita monomerizarea DCPD. Selectivitatea scăzută la dimerizare determină greutăți la obținerea DCPD și, în special a CPD de înaltă puritate.

Prin procedeul brevetat de Monsanto Co. [26, 27] (fig. 4) se obține prin prelucrarea efluentului de la dimerizare (tabelul 4), o fracțiune DCPD de 60—80% și de izopren, respectiv piperilene de circa 60%, care se prelucrează ulterior, în funcție de produsele care interesează.

Prin procedeul Japan Gas Chemical Co. Inc. [17] (tabelul 4) se obține ca flux secundar un concentrat de DCPD de 45—50% din care rezultă DCPD de înaltă puritate. Fracțiunea de DCPD se separă ca produsul de fund al unei coloane care lucrează la vîrf la 60°C la 2,2 at. și o rație de reflux de 0,35:1. Se recuperează în fluxul util 82—87% din CPD.

Prin procedeul Japan Synthetic Rubber Co Ltd. [16] se obține prin dimerizare (tabelul 4) și separarea fracțiunii C_5 reziduale pe o coloană cu 120 TP, care lucrează la vîrf la 63°C la 2,7 at și reflux 0,5/1 o fracțiune DCPD, utilizabilă pentru obținerea DCPD de înaltă puritate.

Prin procedeul Hitachi Chemical Co. Ltd. [10] (fig. 5) realizat industrial în anul 1968 pentru o capacitate de 3000 t/an se obține DCPD produs finit de 90%, respectiv 95% impuritățile principale fiind

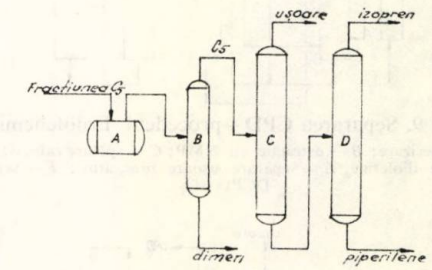


Fig. 4. Separarea CPD — procedeul Monsanto Company:
A — dimerizare; *B* — separare C_5; *C* — separare ușoare; *D* — separare izopren și piperilene.

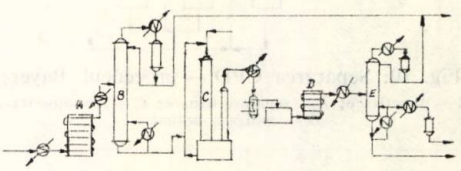


Fig. 5. Separarea CPD — procedeul Hitachi Chemical Co. Ltd.:
A — dimerizare; *B* — separare C_5; *C* — monomerizare; *D* — dimerizare; *E* — distilare.

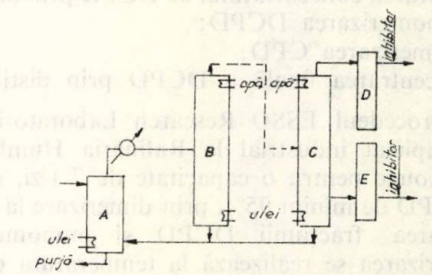


Fig. 6. Separarea CPD — procedeul Esso Research Laboratories:
A — cracare; *B* — prefracționare; *C* — fracționare C_5—C_6; *D* — dimerizare C_5; *E* — dimerizare C_6

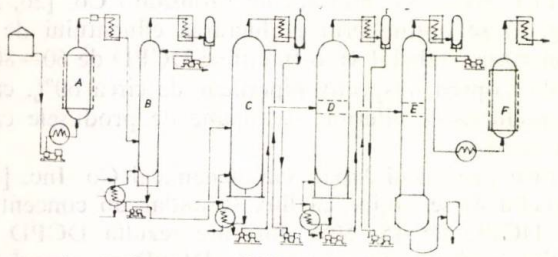


Fig. 7. Separarea CPD — procedeul sovietic:
A, F — dimerizare; *B* — separare uşoare pres. atm.; *C, D* — separare uşoare vid; *E* — monomerizare

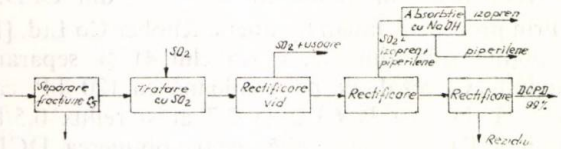


Fig. 8. Separarea CPD — procedeul I.C.I.

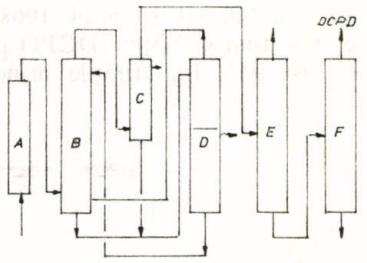


Fig. 9. Separarea CPD—procedeul Erdölchemie:
A — dimerizare; *B* — extracţie cu NMP; *C* — spălare rafinat; *D* — desorbţie diolefine; *E* — separare uşoare pres. atm.; *F* — separare DCPD vid

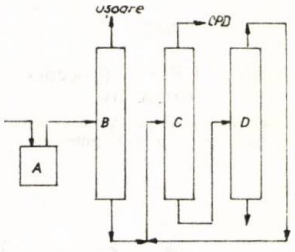


Fig. 10. Separarea CPD — procedeul Bayer:
A — dimerizare; *B* — separare uşoare; *C* — monomerizare; *D* — epuizare polimeri

dimerii şi codimerii celorlalte diene. Cuprinde ca principale faze tehnologice:

— dimerizarea diolefinelor;
— separarea concentratului de DCPD prin distilare;
— monomerizarea DCPD;
— redimerizarea CPD;
— concentrarea finală a DCPD prin distilare.

Prin procedeul ESSO Research Laboratories [28] (fig. 6) aplicat industrial la Rafinăria Humble din Batton Rouge pentru o capacitate de 7 t/zi, se produce DCPD de minim 95%, prin dimerizare la 100°C, concentrarea fracţiunii DCPD şi monomerizare. Monomerizarea se realizează la temperatura de fierbere a DCPD la presiune atmosferică cu o viteză de 36%/h sau în prezenţa unui diluant lichid, cald, cu temperatura de fierbere 250—260°C, sau în faza gazoasă la 260—370°C.

Institutul de procese petrochimice din R.S.S. Azerbaidjan a realizat un procedeu care a fost verificat într-o instalaţie pilot de capacitate de 20 kg/h [29, 30]. După dimerizarea materiei prime cu 10—12 % CPD + DCPD, din care circa 1/3 CPD (tabelul 4) şi separarea fracţiunilor uşoare, rezultă un concentrat de DCPD, care conţine 25—30% alchilaromate grele, trimeri, etc., care servesc ca diluant la faza de monomerizare. Se obţine un concentrat de DCPD de minimum 95% cu o recuperare de 70—75% (fig. 7).

Prin procedeul I.C.I. Ltd. [31] (fig. 8) în vederea reducerii formării de codimeri ai CPD cu izoprenul şi piperilenele se efectuează o tratare cu SO_2 lichid la 80°C, 28 at. timp de 5 ore, cînd se formează sulfone cu izoprenul şi piperilenele, în timp ce CPD dimerizează. Amestecul de reacţie se rectifică pentru îndepărtarea excesului de SO_2, a hidrocarburilor uşoare, separarea izoprenului şi piperilenelor şi în final a fracţiunii de DCPD de circa 99% cu o recuperare de 80%.

Prin procedeul Erdölchemie [32] (fig. 9) se realizează o dimerizare selectivă a CPD în proporţie de 35%, DCPD cu parafinele şi olefinele se separă prin extracţie lichid — lichid cu solvenţi: NMP, ACN, DMAM, DMFA etc. în rafinat.

Diolefinele trec în extract. Pentru mărirea selectivităţii solventului se foloseşte diluarea cu 5—10% apă. Raţia de solvent 3—12:1 vol. asigură extragerea completă a diolefinelor. Rafinatul se spală de solventul antrenat, apoi prin rectificare se separă DCPD, care se purifică la vid prin distilare de impurităţile grele, obţinîndu-se produsul finit de minim 90%.

Procedeul Bayer [33] (fig. 10) separă fracţiunea uşoară pe o coloană cu 10 talere, cînd rezultă un concentrat de DCPD de circa 80% cu circa 13% codimeri, care se monomerizează în faza lichidă timp de

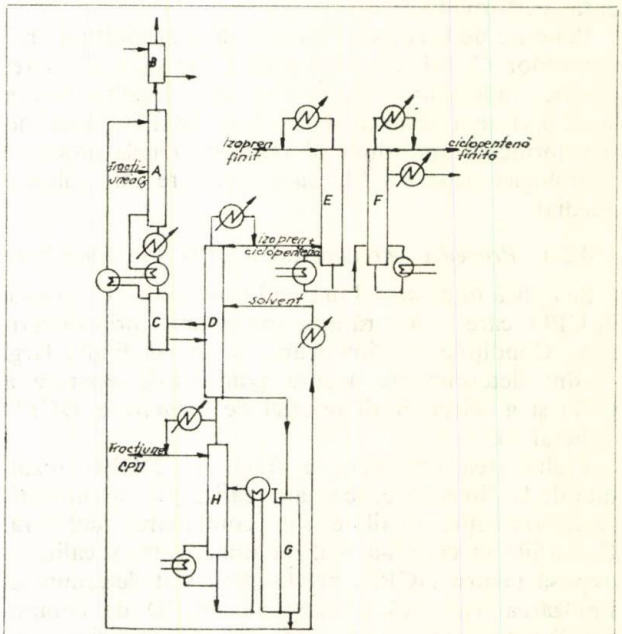


Fig. 11. Separarea CPD — procedeul Bayer-Erdöl-Chemie:
A — extracţie; *B* — spălare; *C* — degazare parţială; *D* — separare fracţiuni brute: izopren + ciclopentenă — CPD; *E* — separare izopren finit: *F* — separare ciclopentenă finită; *G* — contraextracţie; *H* — separare fracţiune CPD.

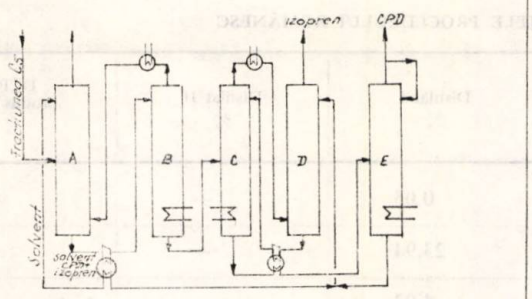


Fig 12. Separarea CPD — procedeul Metallgesellschaft: *A* — extracția I.; *B* — distilare extractivă *I.*; *C* — distilare extractivă II; *D* — extracția II; *E* — separarea CPD.

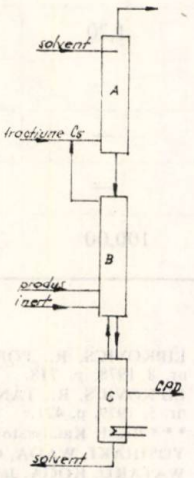


Fig. 13. Separarea CPD — procedeul BASF: *A* — spălare prealabilă; *B* — concentrare CPD; *C* — separare CPD.

circa 6 ore. Rezultă DCPD produs finit de minim 90% și cu maxim 2% codimeri cu o recuperare de circa 90%, restul de CPD transformîndu-se în produse de polimerizare. Prin prelucrarea reziduului de la monomerizare într-un evaporator pelicular la 180—250°C se mărește recuperarea în CPD.

4.2.2. *Procedee de separare a CPD ca stare*

Se aplică atunci cînd se consumă imediat CPD, evitînd pierderile sub formă de codimeri și polimeri la dimerizare și monomerizare. Majoritatea acestor procedee folosesc distilarea extractivă și/sau extracția. Separarea are loc astfel la temperatură relativ blîndă, reducîndu-se pierderile sub formă de produse nedorite. Schema tehnologică și natura solvenților variază la diferitele procedee tehnologice adoptate.

Prin procedeul Bayer-Erdölchemie [34, 35] (fig. 11) se realizează separarea concomitentă de izopren și ciclopentenă polimerizabile, precum și de CPD și piperilene, prin extracție lichid—lichid la 15°C și presiune atmosferică, combinată cu distilare extractivă cu N-metiloxazolidonă sau 1-oxo-1-metil fosfolină. Solventul se separă apoi prin contraextracție cu alt solvent *n*-hexan sau *n*-heptan. O variantă simplificată folosește un singur solvent.

Prin procedeul Metallgeselschaft [36] (fig. 12) se separă prin extracție lichid—lichid parafinele și monoolefinele, apoi prin distilare extractivă izoprenul de CPD, în două trepte de distilare extractivă și una de extracție și în final se rectifică CPD, separîndu-se de solventul care se recirculă. Solvenții folosiți sînt cei uzuali: ACN, DMFA, DMAM, NMP etc. sau morfolina, butirolactone, etc. amestecul lor, cu sau fără apă.

Dezavantajul procedeului constă în necesitatea folosirii unor presiuni relativ ridicate.

Prin procedeul BASF [37] (fig. 13) se realizează separarea CPD prin extracție cu un solvent heterociclic: NMP, β-hidroxialchil-pirolidonă, propiolcatonă, etc. cu sau fără apă, cu o rație de solvent mică. Solventul saturat se contactează cu un lichid sau gaz inert, care elimină celelalte diolefine prezente, apoi se desoarbe și rezultă CPD produs finit și solventul, care se recirculă. Se poate folosi în acest scop CPD sau hidrocarburi mai puțin solubile în solvent decît izoprenul sau CPD, cum ar fi alcanii sau alchene cu C_{1-6}, azot sau abur, care prezintă avantajul de a încălzi direct coloana. Procedeul are un ciclu de fabricație scurt și evită astfel pierderile de izopren și/sau CPD. Polimerii de CPD care se formează se cumulează în solvent, care este parțial sau complet regenerat. Produsul finit este o fracțiune de CPD de înaltă puritate, minimum 95%.

5. Procedeul românesc (fig. 14) [38-41]

Acest procedeu constă în obținerea dintr-o fracțiune C_5 de piroliză a unui concentrat de DCPD de minimum 95% și cuprinde ca principale faze tehnologice:

— dimerizarea (A);
— preconcentrarea I (B);
— preconcentrarea II (C);
— monomerizarea (D);
— redimerizarea (E).

Poate fi adaptat la instalația de izopren din benzina de piroliză, din țara noastră. În cazul utilizării directe a CPD faza de redimerizare se elimină. În tabelul 5 se prezintă compoziția tipică și performanțele procedeului pentru o materie primă rezultată dintr-o instalație de piroliză caracterizată prin conținutul neobișnuit de ridicat de benzen. Recuperarea CPD de 70,9% poate fi mărită prin realizarea dimerizării, a fazelor de preconcentrare și de monomerizare în condiții dirijate spre valorificarea superioară a CPD. Rezultă totodată o fracțiune izoprenică utilizabilă la obținerea izoprenului „grad de polimerizare".

Cuplînd recuperarea CPD cu a izoprenului, consumurile scad simțitor. O eventuală cuplare directă a acestei tehnologii cu fabricarea ciclopentenei, prin hidrogenarea CPD, eliminarea fazei de redimerizare contribuie la o substanțială reducere a consumurilor de utilități, a costurilor de fabricație.

6. Concluzii

— Potențialul mare de CPD și DCPD din fracțiunea C_5 din benzina de piroliză creează condiții favorabile pentru realizarea unor noi produse mari consumatoare de CPD, cum ar fi cauciucul polipentenameric.

— Proprietățile specifice ale CPD și DCPD condiționează în mare măsură tehnologiile de sparare din fracțiunea C_5 de piroliză.

Tabelul 5

COMPOZIŢIA TIPICĂ ŞI PERFORMANŢELE PROCEDEULUI ROMÂNESC

Nr. crt.	Componenţi	Fracţiunea, C5 %	Distilat I %	Distilat II %	DCPD produs finit. %
1	ΣC_4	0,02	0,05	—	—
2	Izopren	11,72	23,94	—	—
3	CPD	23,87	4,02	—	—
4	ΣC_5	30,26	66,58	—	—
5	ΣC_6 +	6,75	4,21	10,49	4,79
6	Benzen	27,38	1,20	88,81	—
7	DCPD	—	—	0,70	95,21
8	Codimeri	—	—	—	—
9	Diizopreni	—	—	—	—
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00

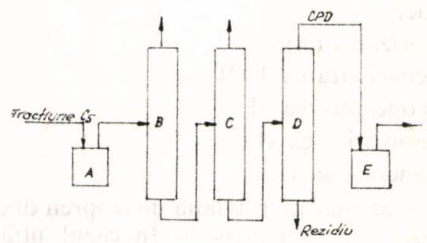


Fig. 14. Separarea CPD — procedeul românesc Ploieşti:
A — dimerizare; *B* — preconcentrare I.; *C* — preconcentrare II.; *D* — monomerizare; *E* — redimerizare

— Procedeul românesc elaborat în ţara noastră permite obţinerea de CPD sau DCPD de înaltă puritate, impusă de sinteza cauciucului polipentenameric. Procedeul poate fi cuplat, deosebit de avantajos din punct de vedere tehnic şi economic, cu fabricarea izoprenului din benzina de piroliză.

Bibliografie

1. MEYER, W., Hydr. Proc., nr. 9, 1976, p. 235.
2. HAHN, A., şi ROCHÉ M., B.E.I.C.I.F. 429, 1972, p. 41.
3. ZIMMERMANN, G., ZSCHUMMEL, D. şi BRÄNDEL, S. Chem. Techn. **21**, nr. 2, 1969, p. 97.
4. GINNASSI, A., PAVET, G. şi REJCALLI, C. Recuperarea izoprenului din benzina de piroliză. Simpozion privind producţia de olefine Bratislava RSCS 4—9. IX. 1978.
5. SCHEPPINGHOFF. Izopren pur prin extracţia fracţiei C_5 din benzina de piroliză cu N-metilpirolidonă (Procedeu pentru izopren BASF — Erdölchemie). Simpozion privind producţia de olefine Bratislava RSCS 4—9. IX. 1979.
6. LIPKOVICS, R., POP, GR. şi MIHĂILESCU, M., Rev. Chim. 29, nr. 8 1978, p. 718.
7. LIPKOVICS, R., TĂNĂSESCU, R., şi NEAGOE, M. Rev Chim. **30**, nr. 5, 1979, p. 421.
8. * * * BASF Katalysator HO-11 Technisches Merkblatt.
9. YOSHIAKI, WADA, Chem. Ec. and. Eng. Rew., **6**, nr. 8, 1974, p. 35.
10. WATARU, KOGA, Jap. Chem. Quarterly, **4**, nr. 4, 1968, p. 36.
11. GRAULICH, W., SWODENK, W., şi THEISEN, P. Hydr. Proc. nr.12, 1972, p. 71.
12. GEORGE T. AUSTIN. Chem. Eng. apr. 15, 1974, p. 86.
13. ULMANN, Encyclopedie der technischen Chemie, Verlag Chemie GmBH. Weinheim/Bergstr., **9**, 1975, p. 699.
14. MUJA, I., ANDREESCU, GH., CORCIOVEI, M. şi OBOGEANU, F, Rev. Chim. **26**, nr. 7, 1975, a. 545.
15. * * * Velsicol Chemical Corporation Technical — data bulletin nr. 48100—1, aug. 28, 1968.
16. * * * Brevet Franţa, 2 078 217, 1971.
17. * * * Brevet Franţa 1 499 798, 1966.
18. * * * Nippon Zeon, Co. Ltd.
19. * * * Brevet Anglia 892.470, 1960.
20. * * * Brevet U.R.S.S. 224.499, 1964.
21. * * * Brevet U.R.S.S. 160.169, 1962.
22. * * * Brevet U.R.S.S. 166. 658, 1963.
23. * * * Brevet Franţa 2.062.599, 1970.
24. * * * Brevet S.U.A. 3.077.744, 1960.
25. * * * E C N 1974, p. 10, p. 27.
26. * * * Brevet Franţa 1.578.026, 1968.
27. * * * Brevet Franţa 1.585.205, 1968.
28. HILLARD, G. O., jr. The Oil and Gas Journal, **2**, 1962, p. 109.
29. MARDANOV, N. A., BELIEV, K. G., Azerb. Neft. Haz, **42**, nr. 10, 1963, p. 33.
30. MARDANOV, N. A., BELIEV, K. G., Azerb. Neft. Haz, **44**, nr. 6, 1965, p. 34.
31. * * * Brevet S.U.A. 3.097.249, 1961.
32. * * * Brevet Franţa 2.058.087, 1970.
33. * * * Brevet R.F.G. 2.019.596, 1970.
34. * * * Brevet Franţa 2.017.017, 1970.
35. * * * Brevet Franţa 2.016.342, 1970.
36. * * * Brevet Franţa 2.057.096, 1970.
37. * * * Brevet S.U.A. 3.344.198, 1965.
38. * * * Brevet R.S.R. 65.868, 1973.
39. * * * Brevet R.S.R. 67.389, 1974.
40. * * * Brevet R.S.R. 65.580, 1974.
41. * * * Brevet R.S.R. 68.356, 1977.

Intrat în redacţie : 21.I.1980

EMIL DUMITRIU
SPIRIDON OPREA
MIHAI DIMA
STROE AVRAMESCU

Cataliza prin polimeri.

III. Sinteza acrilatului de 3-clor-2-hidroxipropil pe rășini schimbătoare de ioni

C.Z. 66.097.3:678.06

Au fost încercate drept catalizatori în reacția de esterificare a acidului acrilic cu epiclorhidrina rășini schimbătoare de anioni de tip macroporos și gel. S-a studiat influența concentrației de catalizator, temperatura, raportul molar al reactanților, natura contraionului, natura mediului de reacție și dimensiunile particulelor de catalizator. Datele experimentale obținute demonstrează o foarte bună activitate catalitică a rășinilor schimbătoare de anioni, în special a celor de tip macroporos.

Anion exchange resins of macroporous and gel type were tested as catalysts in the esterification reaction of acrylic acid with epichlorohydrin. The influence of the catalyst concentration, the temperature, the molar ratio of reagents, the nature of the opposed ion, the nature of the reaction medium and the size of the catalyst particles were studied. The experimental data showed a very good catalytic activity of the anion exchange resins especially of the macroporous type.

Были испытаны в качестве катализаторов в реакции образования сложного эфира акриловый кислоты с епихлоргидрином анионнообменные смолы макропористого типа и гель. Изучалось влияние концентрации катализатора, температура, молярное отношение реактансов (реактивные сопротивление) природа противоиона, природа реактивной среды и размеры частиц катализатора. Полученные экспериментальные данные демонстрируют очень хорошую каталитическую деятельность непостоянных смол анионов, в особенноститех макропористого типа.

Multe dintre procedeele și procesele larg utilizate în prezent în laboratoare sau industrie ar fi de neconceput fără existența rășinilor schimbătoare de ioni. Printre aplicațiile posibile ale schimbătorilor de ioni utilizarea acestora în domeniul catalizei a deschis un nou domeniu, fapt demonstrat de gama largă de reacții în care acești catalizatori au fost utilizați [1,2].

Încă de la început trebuie subliniat că utilizarea schimbătorilor de ioni în reacțiile catalitice prezintă o serie de avantaje incontestabile față de cataliza omogenă efectuată prin electroliți simpli: catalizatorul poate fi separat foarte ușor de amestecul de reacție prin simpla decantare sau filtrare; se pot aplica procedee continue cu catalizatorul în strat fix sau fluidizat; puritatea produselor de reacție este înaltă întrucît reacțiile secundare pot fi complet eliminate sau considerabil diminuate; pot realiza o permeație selectivă a reactanților; pot cataliza reacțiile atît în mediu apos cît și în mediu neapos; permit realizarea unor randamente înalte și sînt incomparabil mult mai puțin corosivi decît catalizatorii acido-bazici clasici.

Evident trebuie menționată și o deficiență majoră a schimbătorilor de ioni, aceea că nu pot fi folosiți la temperatură prea ridicată întrucît s-ar putea distruge legăturile chimice ale acestor polimeri tridimensionali. După cum s-a arătat în lucrările anterioare [3, 4] utilizarea în reacția dintre acizi și epoxizi a unor polimeri liniari posedînd grupe funcționale de tipul derivaților cuaternari de amoniu are ca efect o remarcabilă accelerare a reacției. Pentru a putea urmări și alți factori cum ar fi de exemplu natura contraionului, s-a preferat o tehnică mai accesibilă, și anume utilizarea schimbătorilor de ioni drept catalizatori. Întrucît rășinile schimbătoare de ioni sînt insolubile, schimbul ionic se poate realiza practic în condiții mult mai convenabile din punct de vedere tehnic.

Mai mult, sinteza acrilaților de 3-clor-2-hidroxipropil pe anioniți este puțin studiată. În literatura de specialitate există cîteva brevete [5, 6] care indică utilizarea în această sinteză a schimbătorilor de ioni posedînd grupe cuaternare de amoniu substituite, însă lipsesc studii mai detaliate. Interesantă este lucrarea lui Podgornova și colab. [7], însă în acest caz se studiază activitatea catalitică a unui anionit slab bazic pe bază de vinilpiridine. Avînd în vedere și avan-

* Nota II a apărut în: Buletin Instit. politehnic, Iași XXVII (XXXI), fasc. 1—2, 1981.

Ing. EMIL DUMITRIU, dr. ing. SPIRIDON OPREA, prof. dr. ing. MIHAI DIMA și ing. STROE AVRAMESCU, Institutul politehnic, Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

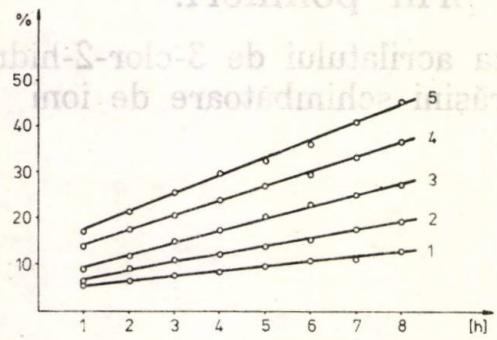


Fig. 1. Influenţa concentraţiei catalizatorului asupra conversiei acidului; raport molar acid acrilic: epiclorhidrină 1:1, temperatura 70°C, concentraţie catalizator:

1 — 1,5 g catalizator / 100 g amestec reactanţi; *2* — 3 g/100 g amestec reactanţi; *3* — 5 g/100 g amestec reactanţi; *4* — 7 g/100 g amestec reactanţi; *5* — 10 g/100 g amestec reactanţi.

tajele enumerate mai înainte este evident interesul pe care îl prezintă studiul reacţiei dintre acidul acrilic şi epiclorhidrină utilizînd drept catalizator un anionit puternic bazic, fapt care constituie şi scopul acestei lucrări.

Partea experimentală

Materiale

1-Clor-2, 3-epoxipropanul (epiclorhidrina) a fost purificat prin distilare la vid. Pentru studiul de esterificare s-a folosit fracţiunea de mijloc avînd $n_D^{20} = 1{,}4375$ şi $d = 1{,}183$.

Acidul acrilic, reactiv chimic pur, a fost supus unei operaţii de distilare la vid reţinîndu-se fracţiunea de mijloc. Produsul a fost stabilizat cu hidrochinonă, 200 p.p.m.

În calitate de catalizator au fost utilizate două tipuri de răşini schimbătoare de ioni: un anionit tip gel, Amberlit IRA 401, şi un anionit macroporos. Anionitul macroporos a fost preparat în laboratoarele Institutului de chimie macromoleculară „P. Poni" dintr-un copolimer stiren-divinilbenzen (8% divinilbenzen) care a fost supus clormetilării şi apoi cuaternizării cu trimetilamină. Ambele răşini, livrate în forma Cl^-, au fost trecute în forma OH^- apoi final convertite la forma Cl^- prin tratare cu HCl 5%, spălate cu apă distilată pînă cînd apa de spălare nu mai prezenta reacţie la $AgNO_3$ şi final uscate sub vid şi pe pentaoxid de fosfor. Pentru studiul de esterificare din anionitul macroporos s-a ales numai fracţiunea granulometrică de 25—65 mesh pentru care datele de literatură [7] indică posibilitatea neglijării efectelor de difuziune internă şi externă. Capacitatea de schimb totală a anionitului a fost de 3 mechiv/g.

Esterificarea catalitică

Reacţia de esterificare a fost condusă într-un reactor de sticlă cu trei gîturi, prevăzut cu manta cuplată la un termostat, şi echipat cu un refrigerent ascendent şi un agitator tip elice cu închidere hidraulică cu mercur, al treilea gît, care a fost prevăzut cu un dop rodat, permiţînd scoaterea probelor. La sistemul de agitare a fost cuplat un numărător de turaţii astfel că pe tot parcursul reacţiei turaţia a fost urmărită şi menţinută la o valoare constantă de 400 rot./min. Reactorul a fost încărcat cu cantitatea necesară de catalizator apoi s-au introdus acidul acrilic şi epiclorhidrina. La intervale de timp stabilite au fost scoase probe cărora li s-a determinat aciditatea prin titrare cu o soluţie standardizată de hidroxid de sodiu.

Rezultate şi discuţii

Avînd în vedere scopul acestui studiu, pentru început a fost necesar să se stabilească activitatea anionitului prezent în mediul de reacţie şi domeniul concentraţiei de catalizator convenabil pentru măsurători. Aşa cum se poate vedea din figura 1 creşterea cantităţii de catalizator are un efect marcant asupra conversiei acidului acrilic la esterul 3-clor-2-hidroxipropilic. Pe domeniul studiat de concentraţii ale catalizatorului se constată că între creşterea cantităţii de catalizator şi mărirea conversiei există o relaţie liniară după cum se poate observa în reprezentarea grafică din figura 2. Pe baza datelor obţinute s-a considerat concentraţia de 10 g catalizator/100 g amestec de reacţie (raport molar acid epiclorhidrină de 1:1) ca fiind convenabilă urmăririi influenţei celorlalţi factori.

În figura 3 s-a reprezentat variaţia conversiei funcţie de temperatură menţinînd constante raportul dintre

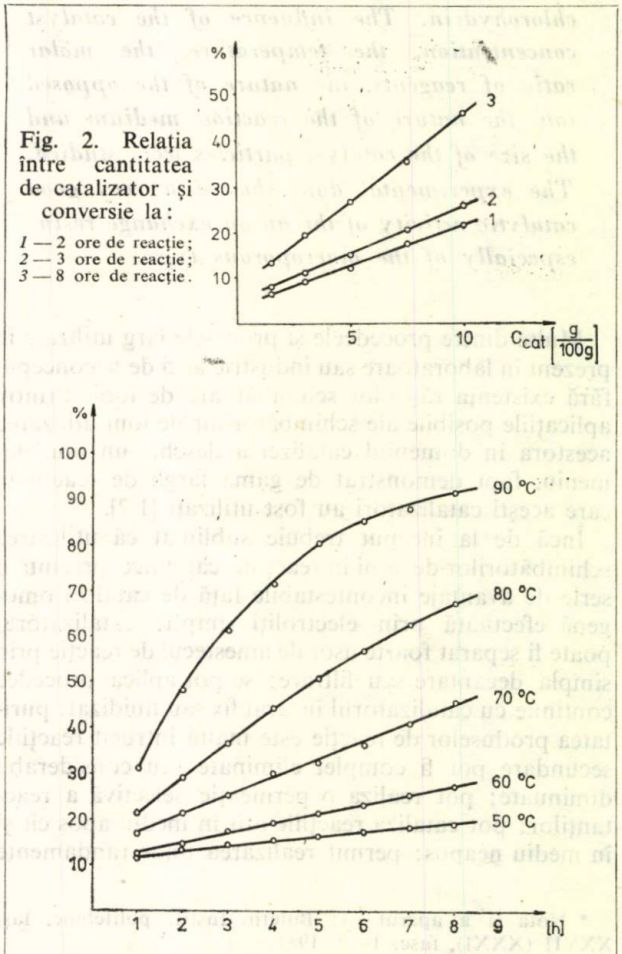


Fig. 2. Relaţia între cantitatea de catalizator şi conversie la:

1 — 2 ore de reacţie;
2 — 3 ore de reacţie;
3 — 8 ore de reacţie.

Fig. 3. Variaţia conversiei funcţie de temperatură; raport molar, acid: epiclorhidrină 1:1; concentraţie catalizator 10 g/100 g amestec de reacţie.

reactanți și concentrația de catalizator. Se observă că temperatura are o influență foarte puternică asupra procesului de esterificare, conversia crescînd cu ridicarea temperaturii. În plus se constată că dacă la temperaturi mai mici, 50—70°C, în intervalul de timp de 8 ore, variația conversiei are o alură liniară, peste 70°C se remarcă o curbare din ce în ce mai accentuată, fapt ce demonstrează tendința procesului spre o conversie „limită" (la 90°C conversia tinde asimptotic spre o valoare de 90%). Valoarea conversiilor „limită" depinde evident de cantitatea de catalizator și de temperatură. În aceste condiții trebuie să se sublinieze faptul că relația catalizator-temperatură prezintă o importanță practică deosebită întrucît pentru un timp de reacție impus atingerea unei anumite conversii depinde de acest factor.

Așa cum s-a arătat, experimentările au fost făcute la un raport molar acid acrilic: epiclorhidrină de 1:1. Prezintă desigur interes urmărirea influenței raportului dintre componente asupra procesului. În figura 4 se redă variația randamentului în ester funcție de concentrația acidului acrilic (punctele experimentale sînt de fapt obținute pentru diverse rapoarte molare între componente) pentru trei perioade de reacție. Desigur, este de așteptat ca excesul de reactant să influențeze procesul, însă ținînd cont alurile celor două ramuri ale unei curbe se pare că există influențe specifice fiecărui tip de reactant. Pentru a se putea evidenția dacă în aceste condiții catalizatorul are vreun rol s-au efectuat experiențe în aceeași manieră dar în absența catalizatorului, curba *4*.

Dacă se alege ca punct de referință concentrația de acid acrilic de 6,845 mol/l (care corespunde raportului molar acid : epiclorhidrină de 1:1) se constată, în absența catalizatorului, că scăderea concentrației în acid acrilic, cu alte cuvinte epiclorhidrina se află în exces, are un efect minor asupra randamentului în ester. Se poate observa destul de ușor că abia la rapoarte epiclorhidrină — acid mai mari de 5:1 se evidențiază o oarecare creștere a randamentului. În schimb, dacă va crește concentrația acidului, chiar în absența catalizatorului, se constată că randamentul crește mai rapid cu concentrația acidului. În absența

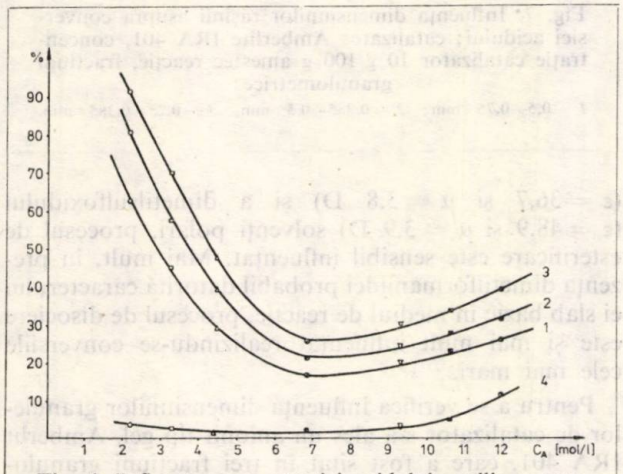


Fig. 4. Influența concentrației acidului acrilic asupra randamentului. În rapoarte molare:
o — 5:1 epiclorhidrină: acid; □ — 3:1; Δ — 2:1; ø — 1:1; ▽ — 2:1 acid: epiclorhidrină; ■ — 3:1; ● — 5:1.

catalizatorului o astfel de comportare ar fi de așteptat dacă se are în vedere mecanismul ionic al reacției:

$$2CH_2CHCOOH \rightleftharpoons CH_2CHCOOH_2^+ + CH_2CHCOO^-$$

$$ClCH_2-CH\!-\!CH_2 + CH_2CHCOOH_2^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow ClCH_2-CH\!-\!CH_2 + CH_2CHCOOH$$

$$ClCH_2-CH\!-\!CH_2 \longrightarrow ClCH_2-CH-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{CH_2CHCOO^-}$$

$$\longrightarrow ClCH_2-CH(OH)-CH_2-OOCCHCH_2$$

acidul acrilic fiind singura specie reactantă capabilă de disociere; creșterea cantității de acid acrilic, un acid slab, puțin ionizat, ducînd și la o creștere a raportului acid disociat-epiclorhidrină.

Dacă în sistem este prezent catalizatorul se observă (curbele *1*, *2* și *3)* o modificare importantă a comportării sistemului. Experimental s-a stabilit că sărurile cuaternare de amoniu (sau polimerii conținînd astfel de funcțiuni) sînt solubile în acid acrilic sau amestec de acid acrilic — epiclorhidrină și insolubile în epiclorhidrină. Deci este evident că procesul de solubilizare este legat de interacțiunea dintre acidul acrilic și grupele cuaternare de amoniu.

În această situație se presupune că modul de acțiune al catalizatorului este legat de acest proces de solubilizare și de posibilitatea favorizării procesului de disociere a acidului acrilic în cadrul interacțiunilor electrostatice care apar. Acceptînd această ipoteză, viteza de reacție mai mare în condițiile excesului de epiclorhidrină, comparativ cu viteza la exces de acid acrilic (curbele *1*, *2*, *3)* s-ar putea explica avansînd încă o ipoteză, de altfel foarte plauzibilă, și anume că mediul de reacție ar consta din sisteme solvatate catalizator (mai general, grupă cuaternară) — acid acrilic dispersate în soluția de epiclorhidrină (la scară moleculară în cazul catalizatorilor solubili) și restul de acid acrilic.

Este evident că pe măsură ce crește raportul epiclorhidrină/acid acrilic numărul moleculelor de epiclorhidrină ce înconjoară aceste sisteme solvatate crește și prin urmare adiția la grupa epoxidică se realizează în condiții mult mai favorabile. În aceste condiții se poate spune că acțiunea catalizatorului constă în a concentra acidul acrilic în domeniul de interacțiune al grupelor cuaternare facilitînd totodată disocierea acestuia prin forțele care se exercită între sarcinile grupei cuaternare și moleculele de acid. Funcție de raportul epiclorhidrină : acid sarcinile pozitive sînt înconjurate într-o măsură mai mică sau mai mare de molecule de epiclorhidrină. Nu este exclusă nici posibilitatea unei concentrări a epiclorhidrinei pe catena hidrocarbonată a polimerului avînd în vedere interacțiunea posibilă între epiclorhidrină și lanțul

polimer. Se menţionează şi această posibilitate întrucît se constată că în situaţia doar a unui mic exces de epiclorhidrină, 2:1, se realizează o creştere a randamentului (sau a vitezei cînd interpretăm ca funcţie de timp) mult mai mare, comparativ chiar cu un exces de acid acrilic de 5:1.

O altă problemă care a interesat foarte mult, aşa cum s-a subliniat chiar la început, a fost cea a contraionului care compensează sarcina anionului ataşat catenei macromoleculare. Pentru aceasta răşina a fost adusă prin schimb ionic la formele; OH^-, Cl^-, Br^- şi I^-. În aceleaşi condiţii de concentraţie şi temperatură se constată că natura contraionului poate influenţa procesul (figura 5) conversia scăzînd în ordinea $OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$. În seria ionilor de halogen scăderea conversiei este invers proporţională cu raza ionică a elementelor respective ($I^- > Br^- > Cl^-$). Observaţiile noastre concordă cu datele din literatură, Şapiro şi colab. [8] constatînd aceeaşi ordine pentru sărurile cuaternare micromoleculare în cazul reacţiei dintre epoxizi şi bioxid de carbon. Interesantă este influenţa contraionilor OH^-, întrucît după cum se poate observa din figura 5 curba experimentală corespunzătoare acestui contraion se detaşează net de celelalte curbe experimentale, conversia la un timp dat fiind aproape dublă comparativ cu ceilalţi contraioni. Se pare că centrii ionici de tip $\rangle N^+OH^-$ interacţionează mult mai puternic cu acidul acrilic.

S-a urmărit, de asemenea, influenţa naturii unui solvent asupra procesului catalitic de esterificare. Aşa cum se remarcă din figura 6, au fost testaţi următorii solvenţi: toluen, dimetilsulfoxid şi dimetilformamida, în aceleaşi condiţii de temperatură şi concentraţie a catalizatorului. Evident în cazul toluenului, solvent cu $\varepsilon = 2{,}4\ F \cdot m^{-1}$ şi $\mu = 0{,}4$ D [9], mecanismul ionic este defavorizat, ca urmare se constată conversii mai mici decît în absenţa oricărui solvent în amestecul de reacţie. În schimb în cazul dimetilformamidei

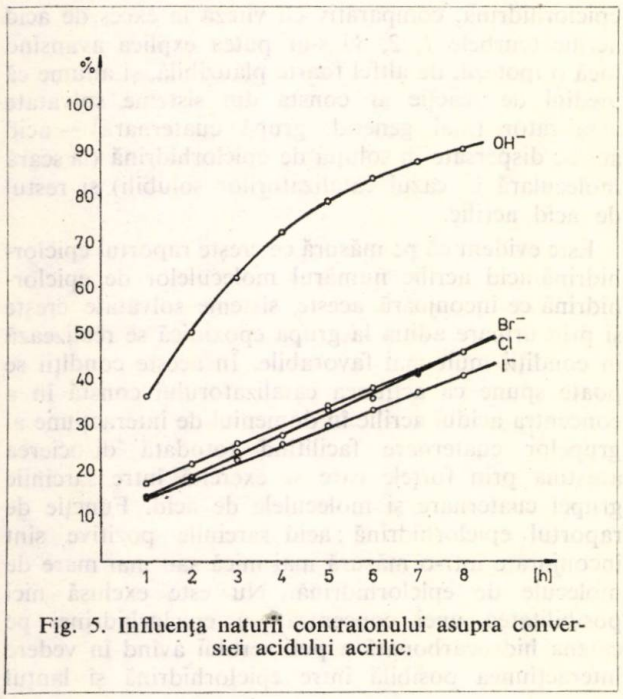


Fig. 5. Influenţa naturii contraionului asupra conversiei acidului acrilic.

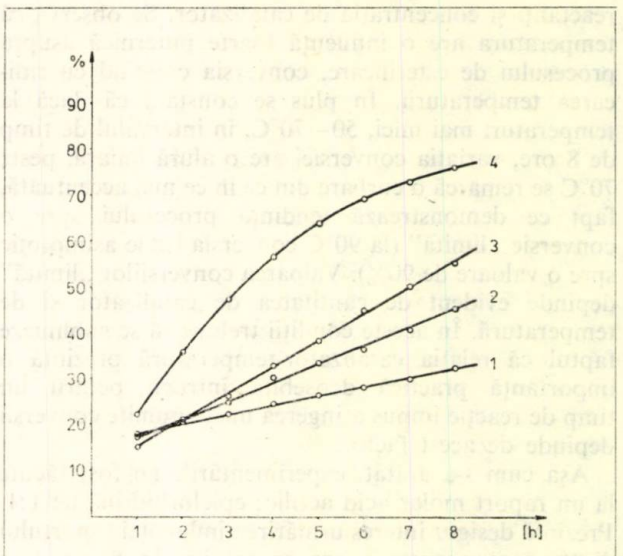


Fig. 6. Influenţa naturii mediului de reacţie; concentraţie catalizator 10 g/100 g amestec reacţie; raport molar reactanţi 1:1. Temperatura de reacţie 70°C, mediu de reacţie:

1 — toluen; *2* — fără solvent; *3* — dimetilsulfoxid; *4* — dimetilformamidă.

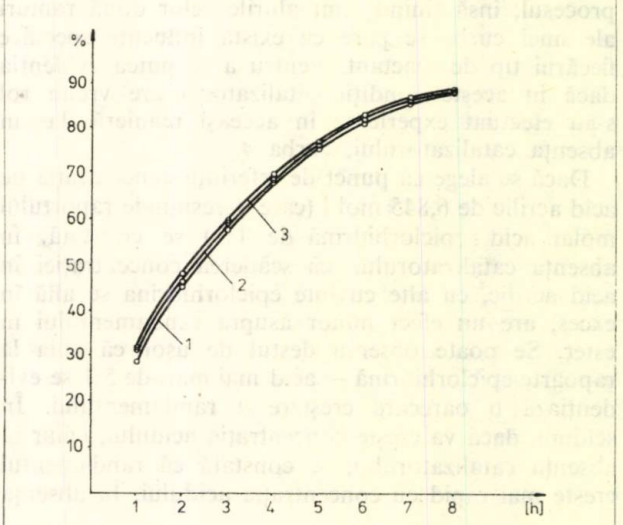


Fig. 7. Influenţa dimensiunilor răşinii asupra conversiei acidului; catalizator Amberlite IRA 401, concentraţie catalizator 10 g/100 g amestec reacţie, fracţiuni granulometrice:

1 — 0,5—0,75 mm; *2* — 0,385—0,5 mm, *3* — 0,25—0,385 mm.

($\varepsilon = 36{,}7$ şi $\mu = 3{,}8$ D) şi a dimetilsulfoxidului ($\varepsilon = 48{,}9$ şi $\mu = 3{,}9$ D) solvenţi polari, procesul de esterificare este sensibil influenţat. Mai mult, în prezenţa dimetilformamidei probabil datorită caracterului ei slab bazic în mediul de reacţie, procesul de disociere este şi mai mult influenţat realizîndu-se conversiile cele mai mari.

Pentru a se verifica influenţa dimensiunilor granulelor de catalizator s-a ales un anionit tip gel, Amberlit IRA 401, care a fost sitat în trei fracţiuni granulometrice. În figura 7 este reprezentată variaţia conversiei în timp pentru cele trei fracţiuni granulometrice.

Aşa cum era de aşteptat deosebirile sînt extrem de mici mai ales că toate cele trei fracţiuni granulometrice

se încadrează în domeniul de dimensiuni pentru care efectele de difuziune internă şi externă se pot neglija. În schimb dacă eficacitatea anionitului de tip gel este de aproximativ acelaşi ordin cu a anionitului macroporos, nu acelaşi lucru se poate spune despre rezistenţa sa. Practic anioniţii de tip gel nu sînt adecvaţi pentru astfel de procese întrucît, după cum era şi de aşteptat, avînd un grad redus de reticulare, granulele de anionit se umflă puternic în mediul de reacţie şi fiind supuse unei agitări energice sînt rapid distruse.

Concluzii

Rezultatele experimentale obţinute în procesul de esterificare a acidului acrilic cu epiclorhidrina în prezenţa anioniţilor puternic bazici demonstrează că schimbătorii de ioni de acest tip pot fi utilizaţi cu succes drept catalizatori în reacţiile dintre acizii organici şi epoxizi. Analizînd rezultatele prezentate se pot reţine următoarele concluzii:

Procesul catalitic decurge cu viteze apreciabile chiar în prezenţa unor cantităţi mici de anionit.

Temperatura exercită o puternică influenţă asupra procesului.

Între cele două variabile, cantitatea de catalizator şi temperatura, există interacţiune, fapt care trebuie luat în considerare în cazul unei eventuale optimizări a procesului.

Excesul unuia dintre reactanţi are ca efect creşterea randamentului şi a vitezei de reacţie.

Dintre formele ionice, forma OH^- s-a dovedit a fi cea mai activă însă o activitate apreciabilă o are şi forma Cl^-, forma ionică sub care se obţine industrial.

Solvenţii polari favorizează procesul avînd în vedere mecanismul ionic al reacţiei.

Anioniţii macroporoşi dau cele mai bune rezultate, anioniţii de tip gel au o foarte bună activitate însă sînt lipsiţi de rezistenţă mecanică.

Bibliografie

1. PETRARIU, I., CARNOV, A., MAXIM, S. şi POINESCU, IG., St. cerc. chim., **21**, nr. 4, 1973, p. 453.
2. MALINOWSKI, M., şi TOKARZEWSKA, M. Przemysl Chem., **51**, nr. 12, 1972, p. 771.
3. OPREA, SP., DUMITRIU, E. şi ŞTEFĂNEL, L., Rev. Roum. Chim. 25, nr. 7, 1980, p. 1039
4. OPREA, SP., DUMITRIU, E.,' ŞTEFĂNEL, L., şi HULEA, V. Buletin Inst. Politehnic. Iaşi XXVII (XXXI) fasc. 1–2, 1981.
5. *** Dow Chemical Co., Brevet francez 1357423, C.A., **61**, 1964, 4223 h.
6. *** Dow Chemical Co., Brevet belgian 632940, C.A. **61**, 1964, 4225 h.
7. PODGORNOVA, V. A., SPEHT, N. A. şi VOHMIANIA, E. V., Zh. Prikl. Khim., **50**, nr. 4, 1977, p. 878.
8. SAPIRO, A. L., LIMBAVSKII, I. S., ROMANOVA, V. I., şi LEVIN, S. Z., Zh. Org. Khim., **6**, nr. 7, 1970, 1366.
9. RĂILEANU, M. ,,Rolul solvenţilor în reacţiile compuşilor organici'', Scrisul Românesc, Craiova, 1976, p. 102.

Intrat în redacţie: 26. X. 1979

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR SCHIMBĂTORI DE ANIONI MACROPOROŞI PUTERNIC BAZICI

Brevet R.S.R. nr. 65290

Invenţia de faţă se referă la un procedeu de obţinere a unor schimbători de anioni macroporoşi puternic bazici prin clormetilarea şi aminarea copolimerilor ternari macroporoşi (stirenacrilonitrildivinilbenzen sau stirenalchilmetacrilatidivinilbenzen).

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— permite preperarea unui nou tip de schimbător de anioni macroporos cu structură binară sau ternară ce conţine grupe puternic bazice;

— schimbătorul de anioni astfel sintetizat posedă o bună rezistenţă chimică şi mecanică şi manifestă bune proprietăţi adsorbante.

Procedeul de obţinere a unor schimbători de anioni macroporoşi puternic bazici, prin clormetilarea şi aminarea unui copolimer constituit din stiren —8% divinilbenzen sau stiren — 8% divinilbenzen — 19,66% acrilonitril, sau stiren — 8% divinilbenzen — 20% metil sau butilmetacrilat, caracterizat prin aceea că se efectuează prin aminarea copolimerilor binari sau ternari clormetilaţi, cu butildietanolamină într-un raport molar copolimer clormetilat/butildietanolamină de 1/3, în soluţii spoase sau în dimetilformamidă — apă, la 80°C timp de 5 h, urmată de o filtrare şi o spălare cu 18 volume soluţie HCl 4% după care în final se spală cu apă distilată pînă la reacţie neutră.

Dosar nr. 84528
Data înregistrării: 16.01.1976
Data publicării: 29.11.1979

Int. Cl.²: C 08 F 8/24, C 08 F 8/32

Titular:
Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi

PROCEDEU DE OBŢINERE A CRISTALVIOLETULUI PENTRU UZ TINCTORIAL DE MICROSCOPIE, BACTERIOLOGIC, INDICATOR DE *p*H şI OFICINAL

Brevet R.S.R. nr. 67432

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a cristalvioletului pentru uz tinctorial, de microscopie, bacteriologic, indicator de *p*H şi oficinal, printr-o sinteză directă şi rapidă.

Procedeul de obţinere a cristalvioletului pentru uz tinctorial, de microscopie, bacteriologic, indicator de *p*H şi oficinal prin condensarea într-o singură etapă a N,N-dimetilanilinei cu tetraclorură de carbon în prezenţa clorurii de aluminiu în calitate de catalizator, constă în aceea că, condensarea are loc în prezenţă de sulfură de carbon în calitate de solvent, la reflux, după desăvîrşirea reacţiei se îndepărtează sulfura de carbon prin distilare, se precipită colorantul sub formă de clorură dublă de zinc, prin tratare cu clorură de zinc şi clorură de sodiu, se extrage cu toluen, se trece în formă de bază carbinolică, prin tratare la rece cu hidroxid de sodiu, se extrage din nou cu toluen, se filtrează şi se tratează cu acid clorhidric, după care se concentrează în vid pînă la sicitate.

Avantajele procedeului, conform invenţiei, constau în aceea că sinteza are loc într-o singură etapă uşor de condus, ducînd la obţinerea unui produs foarte pur.

Dosar nr. 87034
Data înregistrării: 21.07.1976
Data publicării: 01.10.1979

Int. Cl.²: C 09 GB 11/02

Titular:
Întreprinderea chimică — Dudeşti, Bucureşti

HORST W. LANGFELD
EUGENIA BARBACARU

Spectrele de absorbție ale unor coloranți metinici indolinici

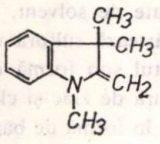
C.Z. 668.539.11:535.342

S-au analizat spectrele de absorbție ale unor coloranți indolinici obținuți prin condensarea aldehidei Fischer cu aniline parasubstituite cu grupe Alch, Hlg, OAlch, $N(Alch)_2$, $NHCOCH_3$. S-a constatat că sistemul electronic metinic caracteristic se constituie cel mai pregnant în cazul substituenților cu efect electronodonor + E puternic (OAlch, $N(Alch)_2$), derivații respectivi având aplicabilitate tinctorială certă. S-a dat o explicație pentru acest fapt, precum și pentru banda suplimentară, de la 350 nm, decelabilă în spectrul de absorbție al celorlalți derivați cercetați.

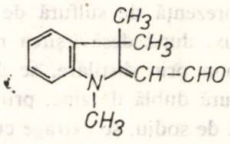
The absorption spectra of some indolinic dyestuffs obtained by the condensation of Fischer aldehyde with anilines parasubstituted with Alch, Hlg, OAlch, $N(Alch)_2$, $NHCOCH_3$ groups, were analysed. It was found that the characteristic metinic electronic system is made up most strikingly in the case of substituents with a strong +E electrodonor effect (OAlch, $N(Alch)_2$), the respective derivatives having the required tinctorial usability.
An explanation was given for this fact as well as for the additional band at 350 nm traceable in the absorption spectrum of the other investigated derivatives.

Были анализированы спектры поглощения некоторых индолиновых красителей получены через конденсацию альдегиды Фишер с анилинами паразаменяемые с группами Alch, Hlg, OAlch, $N(Alch)_2$, $NHCOCH_3$. Установилось что характеристическая электроническая метиническая система образовывается самым ясным в случае заменителей с электродонорным эффектом + E сильный (OAlch), $N(Alch)_2$), соответственные дериваты имея несомненное красильное применение.
Были дадены объяснения для этого, а также и для дополнительной ленты, от 350 м, обнаружить в спектре поглощения остальных исследованных дериватов.

O serie de coloranți cationici metinici derivă de la 1,3,3-trimetil-2-metilenindolină (Baza Fischer) (I) sau produsul de formilare Vilsmeier al acesteia (Aldehida Fischer) (II). În sintezele coloranților, baza



I



II

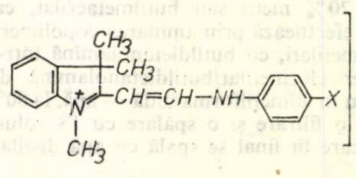
Fischer funcționează drept azocuplantă [1] sau componentă de condensare metilenică [2], iar aldehida Fischer drept componentă de condensare carbonilică [3, 4].

În această lucrare ne propunem să examinăm spectrele de absorbție ale coloranților obținuți prin condensarea aldehidei Fischer cu amine aromatice, întrucît acestea permit deducții interesante cu privire la constituirea cromoforului azometinic.

Dr. ing. HORST-W. LANGFELD, Întreprinderea „Colorom", Codlea, Ing. EUGENIA BARBACARU, ICECHIM, București. Centrul de cercetări pentru coloranți.

Prepararea coloranților

Au fost sintetizați un număr de 7 coloranți cu formula generală

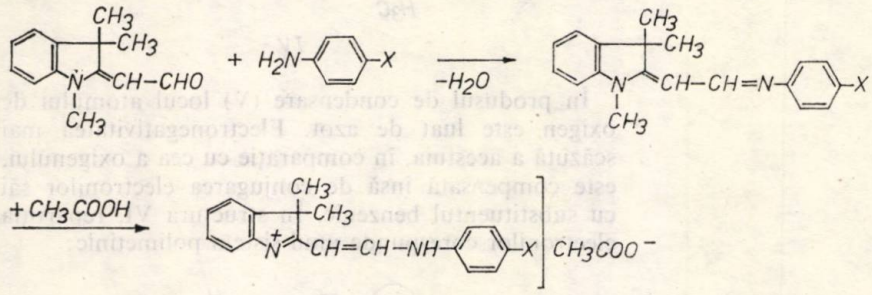


III

în care substituentul X are următoarea semnificație:

I, X = H; II, X = CH_3; III, X = Cl; IV, X = OCH_3; V, X = OC_2H_5; VI, X = $N(CH_3)_2$; VII, X = $NHCOCH_3$ iar A reprezintă un anion.

Sintezele s-au realizat pe o cale cunoscută [4], condensînd aldehida Fischer cu amina respectivă, în mediu de acid acetic, la temperatura de 25—30°C:



Determinările spectrofotometrice

Pentru a se asigura condiţii optime de comparare, spectrele de absorbţie s-au determinat folosind o metodă elaborată anterior pentru coloranţi acizi [5] şi modificată pentru coloranţi cationici. Metoda presupune parcurgerea a două etape succesive: a) vopsirea unor cantităţi egale de poliacrilonitril (melană, fir voluminos pentru tricotaje 36/2) în condiţii care să asigure fixarea de cantităţi echivalente de colorant (concentraţie de colorant faţă de fibră 10%, deci mult peste echivalentul acid al fibrei; *p*H: 4,5; raport de flotă: 1/40; timp de vopsire: 3 ore la fierbere) şi b) recuperarea colorantului de pe substratul vopsit (la fierbere), folosind drept solvent de extracţie o soluţie conţinînd 60p N,N-dimetilformamidă şi 40 p apă, căreia i s-a adăugat 1 g/l acid formic 85% şi 4 g/l sulfat de amoniu.

Extractul astfel obţinut s-a supus determinărilor spectrofotometrice pe un spectrofotometru SPECORD UV-VIS al firmei Carl Zeiss-Jena/R.D.G. S-a lucrat cu cuve de grosime 0,5 cm, la temperatura de 20°C. Pentru referinţă s-a folosit extractul dintr-o cantitate echivalentă de fibră albă în acelaşi volum de solvent.

Spectrele de absorbţie obţinute sînt redate în figura 1.

Pentru a ajuta interpretarea rezultatelor s-a determinat şi spectrul de absorbţie al aldehidei Fischer în soluţie de acid acetic (fig. 2). Concentraţia soluţiei: 10^{-2} moli/l. Grosimea cuvei: 0,5 cm. Temperatura: 20°C.

Interpretarea rezultatelor

Din examinarea curbelor de absorbţie din figura 1 se desprinde concluzia interesantă că spectrele unora din coloranţii examinaţi prezintă alături de maximul principal de la 415—440 nm, un al doilea maxim, mai puţin pronunţat, la 345—355 nm. Acesta corespunde în linii mari maximului de absorbţie al aldehidei Fischer de la 344 nm, (fig. 2).

Pentru interpretarea acestor constatări se consideră utile unele precizări în legătură cu diferenţele care există între cromoforii polimetinici şi cei polienici. După D ä h n e [6], polimetinele corespund următoarei formule generale:

$$\ldots(p \pm i)\pi \ldots \qquad p = n + 2 = 3, 5, 7, \ldots$$
$$X - (CR)_n - X' \qquad R = H \text{ sau alt substituent}$$

care presupune un lanţ al unui număr impar de atomi de carbon cu hibridizare sp^2, mărginiţi de doi atomi sau grupe de atomi X şi X', care pot fi diferiţi, de regulă din grupele V şi VI, ale sistemului periodic. Lanţul poate avea ramificaţii, iar atomii de carbon din lanţ pot fi înlocuiţi cu alţi atomi cu hibridizare identică. Coloranţii pot fi neutri, dar pot purta şi sarcină negativă sau pozitivă, esenţială fiind numai existenţa unui sistem de $p \pm 1$ electroni π repartizaţi pe p atomi ai lanţului.

Polienele se diferenţiază de polimetine prin aceea că fiecărui atom cu hibridizare sp^2 din lanţ îi corespunde un electron π:

$$X(=CH-CH)_m = X' \qquad m = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

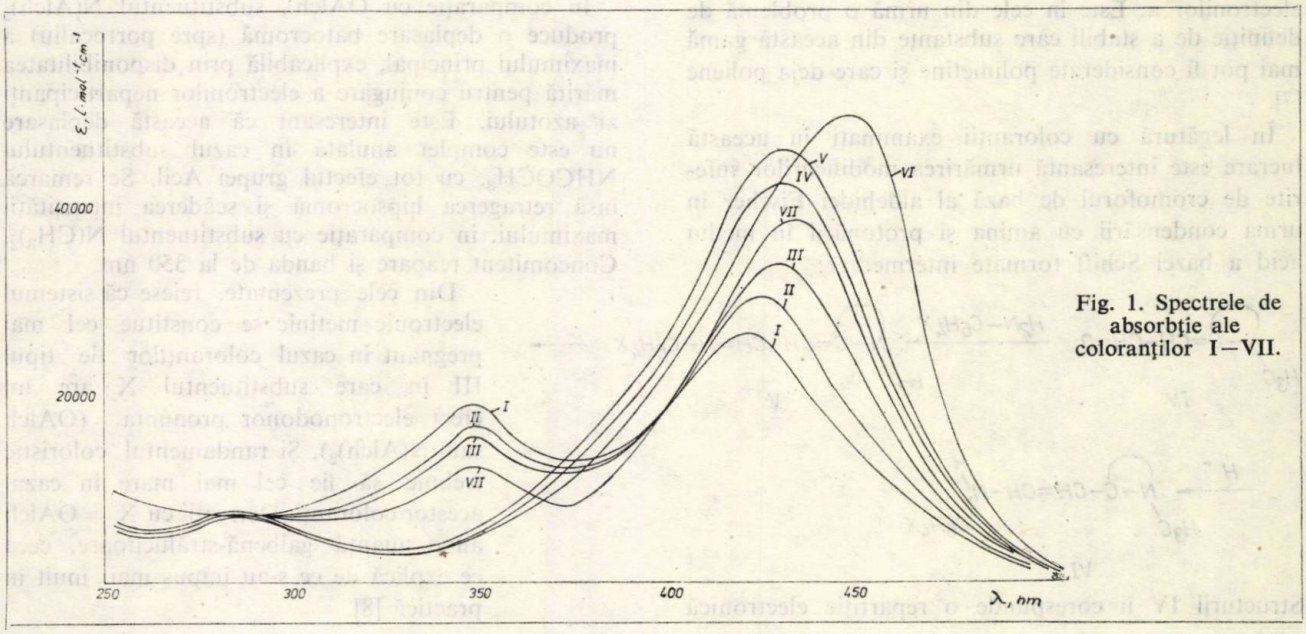


Fig. 1. Spectrele de absorbţie ale coloranţilor I—VII.

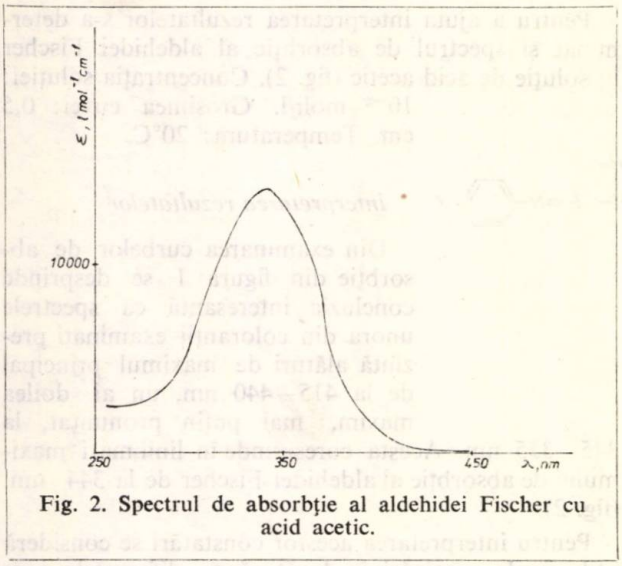


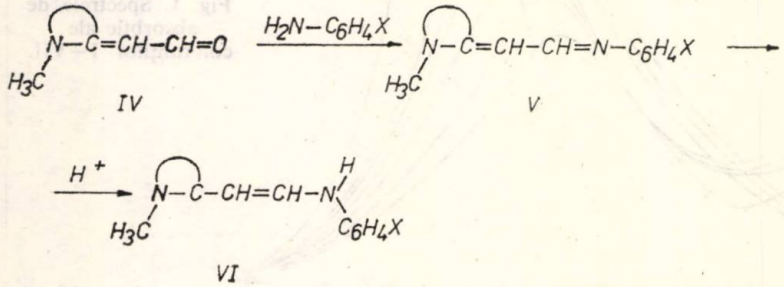
Fig. 2. Spectrul de absorbţie al aldehidei Fischer cu acid acetic.

Repartiţia polienică a electronilor implică alternarea evidentă a legăturilor duble şi simple în lanţ.

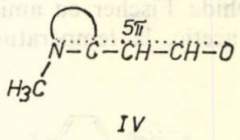
În fond, polimetinele se deosebesc de poliene prin tipul de conjugare. În timp ce polimetinelor le este caracteristică conjugarea izovalentă, polienele prezintă conjugare deschisă [6]. Din cauza acestei deosebiri a tipului de conjugare, starea excitată la cromoforii azometinici este mult stabilizată în raport cu starea fundamentală, aşa că tranziţia electronică necesită o energie mică, iar absorbţia are loc la lungime de undă mare.

În realitate, între substanţele cu structură net polienică sau net polimetinică există o întreagă scară de situaţii intermediare. Caracterul polimetinic al unei substanţe este cu atît mai evident cu cît repartiţia electronilor este mai egală şi mai simetrică şi cu cît este mai atenuată diferenţa între legătura simplă şi dublă. În funcţie de capacitatea donoare sau acceptoare a substituenţilor X şi X′ din formulele prezentate, sînt posibile toate situaţiile intermediare de la repartiţia extrem de simetrică, pînă la total asimetrică a electronilor π. Este în cele din urmă o problemă de definiţie de a stabili care substanţe din această gamă mai pot fi considerate polimetine şi care deja poliene [7].

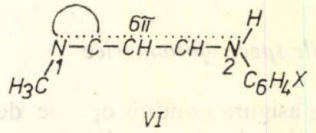
În legătură cu coloranţii examinaţi în această lucrare este interesantă urmărirea modificărilor suferite de cromoforul de bază al aldehidei Fischer în urma condensării cu amina şi protonării în mediu acid a bazei Schiff formate intermediar:



Structurii IV îi corespunde o repartiţie electronică mai apropiată de cea polienică:



În produsul de condensare (V) locul atomului de oxigen este luat de azot. Electronegativitatea mai scăzută a acestuia, în comparaţie cu cea a oxigenului, este compensată însă de conjugarea electronilor săi cu substituentul benzenic. În structura VI, repartiţia electronilor corespunde unui sistem polimetinic:



în măsura în care electronii neparticipanţi ai atomului de azot 2 nu sînt implicaţi în conjugarea cu nucleul benzenic adiacent. Aceasta este posibil în cazul în care grupa X este un substituent cu efect +E puternic (NR_2, OR), care face ca nucleul benzenic să dobîndească mai de grabă o funcţie electronodonoare.

În cazul substituenţilor Alchil, Hlg, NHAcil, funcţia electrono-atrăgătoare a nucleului benzenic este numai diminuată, ceea ce face ca în spectru, concomitent cu micşorarea intensităţii benzii principale caracteristice cromoforului azometinic, să apară şi banda caracteristică sistemului electronic quasipolienic.

Privite prin această prismă deplasările maximelor corespund întrutotul aşteptărilor. Astfel, se constată o reducere a intensităţii benzii de la 350 nm în următoarea ordine a substituenţilor X:

$$H > CH_3 > Cl > NHCOCH_3 > OCH_3, OC_2H_5, N(CH_3)_2$$

În cazul ultimilor trei substituenţi (cu efect electronodonor puternic) banda de la 350 nm nu mai este sesizabilă. Paralel cu acest efect, se constată o creştere a intensităţii benzii principale în aceeaşi ordine. Ea este cea mai mare în cazul substituenţilor OAlch. şi $N(Alch)_2$.

În comparaţie cu OAlch., substituentul $N(Alch)_2$ produce o deplasare batocromă (spre portocaliu) a maximului principal, explicabilă prin disponibilitatea mărită pentru conjugare a electronilor neparticipanţi ai azotului. Este interesant că această deplasare nu este complet anulată în cazul substituentului $NHCOCH_3$, cu tot efectul grupei Acil. Se remarcă însă retragerea hipsocromă şi scăderea intensităţii maximului, în comparaţie cu substituentul $N(CH_3)_2$. Concomitent reapare şi banda de la 350 nm.

Din cele prezentate, reiese că sistemul electronic metinic se constitue cel mai pregnant în cazul coloranţilor de tipul III în care substituentul X are un efect electronodonor pronunţat (OAlch sau $N(Alch)_2$). Şi randamentul coloristic trebuie să fie cel mai mare în cazul acestor coloranţi. Derivaţii cu X = OAlch au o nuanţă galbenă-strălucitoare, ceea ce explică de ce s-au impus mai mult în practică [8].

Faptul că derivaţii cu X = OAlch, $N(Alch)_2$ nu mai conţin în spectru banda de la 350 nm, poate sta la baza unei metode de urmărire spectrofotometrică a desfăşurării sintezei acestor produse. Absorbţia în zona respectivă a spectrului masei de reacţie de la condensare, dovedeşte prezenţa aldehidei Fischer nereacţionate [9].

Concluzii

S-au analizat spectrele de absorbţie ale unor coloranţi indolinici obţinuţi prin condensarea aldehidei Fischer cu aniline parasubstituite cu grupe Alch, Hlg, OAlch, $N(Alch)_2$, $NHCOCH_3$. S-a constatat că sistemul electronic metinic caracteristic se constituie cel mai pregnant în cazul substituenţilor cu efect electronodonor +E puternic (OAlch, $N(Alch)_2$), derivaţii respectivi avînd o valoare aplicativă certă. S-a dat o explicaţie pentru acest fapt, precum şi pentru banda suplimentară, de la 350 nm, decelabilă în spectrul de absorbţie al celorlalţi derivaţi.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.F.G. 1083000, 1032135, 1205638; Brevet britanic 875995 (1957), 1222714 1968.
2. * * * Brevet S.U.A. 3855209 1974.
3. H. SIEGRIST, Chimia **20**, 1966. p. 295
4. * * * Brevet japonez 27121 1964; Chem. Abstr. **62**, 11949 1965.
5. BARBACARU, E., LANGFELD, H. W., CÎNDEA, D., Rev. Chim. **31**, nr. 5 1980.
6. DÄHNE, S., Zeitsch. Chem. **5**, 1951 p. 441.
7. LANGFELD, H. W. Teza de doctorat, Inst. politehnic Timişoara, 1976.
8. SCHWEIZER, H. R. „Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischneproducţie", Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964, p. 287.
9. LANGFELD, H. W., DAN, I., TOMA, G., CÎNDEA, D. Comunicare la Sesiunea anuală CIT Braşov 1977.

Intrat în redacţie: 3. VI. 1980

* * *

recenzie

* * * Nitrogen oxides control and removal. Recent Developments. **Controlul şi îndepărtarea oxizilor de nitrogen. Noi realizări.** Editor L. H. Yaverbaum, Ed. Noyes Data Corporation, 1979, 388 pag.

Lucrarea, bazată pe documentaţia tehnică cuprinsă în brevetele emise în Statele Unite, înmănunchează şi ordonează într-o formă concisă procedeele şi tehnologiile de îndepărtare a oxizilor de azot din gazele industriale (partea întîi) şi din gazele evacuate de motoarele cu ardere internă (partea a doua). Fiind o continuare a volumului „Nitrogen Oxides Removal" editat în 1955, lucrarea include descrierea neselectivă a tuturor brevetelor cu subiectul din titlu, cuprinse între numerele 3876456 şi 4131643.

În capitolul introductiv al părţii întîi sînt prezentate proprietăţile oxizilor de azot şi caracteristicile generale ale proceselor de denitrificare a gazelor reziduale în funcţie de provenienţa acestora. Sînt descrise sumar performanţele fiecărei clase de tehnologii şi condiţiile tehnice obligatorii pentru aplicarea practică, precum şi stadiul testelor la scară-pilot sau la scară industrială. Cîteva tendinţe generale privind orientarea cercetărilor şi perspectivele aplicării industriale oferă cititorului posibilitatea analizei rapide a cazului particular în care este interesat. În continuare materialul părţii întîi este grupat în următoarele capitole generale: Conversia catalitică; Tehnologii de adsorbţie; Procese de adsorbţie; Combustia şi tehnologiile de oxidare; Procese de recuperare; Tehnici de analiză şi alte procese.

Primele două subcapitole, referitoare la „conversia catalitică" tratează problema eliminării oxizilor de azot prin reducerea catalitică, în absenţa amoniacului în gazul conţinînd oxizii respectivi, utilizînd atît catalizatori din clasa platinei, cît şi catalizatori pe bază de oxizi de cupru, fier, nichel etc. Reducerea oxizilor de azot în prezenţa amoniacului implică utilizarea altor clase de catalizatori ai căror principali componenţi sînt: aluminiul vanadiul, cuprul, fierul, staniul, ceriul etc. Ultimile două subcapitole sînt afectate proiectării sistemelor de reducere catalitică a gazelor conţinînd oxizi de azot şi tehnicilor de pretratare a gazelor pentru protecţia şi îmbunătăţirea performanţelor catalizatorilor.

În capitolul „Tehnologii de adsorbţie" brevetele sînt aranjate în ordinea: procese de adsorbţie (cu descrierea adsorbenţilor), procese combinate de oxidare-adsorbţie (cu descrierea tipurilor de oxidanţi) şi alte procese de adsorbţie. Un ultim subcapitol tratează problema operării sistemelor de adsorbţie-desorbţie.

Capitolul „Procese de absorbţie" cuprinde descrierea tehnologiilor bazate pe absorbţia chimică a oxizilor de azot în suspensii de oxizi carbonaţi alcalini şi soluţii amoniacale fără oxidare prealabilă şi în soluţii cu caracter oxidant conţinînd hipocloriţi, bicromaţi sau permanganaţi alcalini.

Capitolul „Combustie şi tehnologii de oxidare" cuprinde descrierea brevetelor referitoare la descompunerea termică catalitică şi necatalitică a oxizilor de azot proveniţi din arderea materialelor solide sau lichide cu conţinut ridicat în azot.

Capitolul „Procese de recuperare" este axat pe tehnologiile de valorificare a oxizilor de azot din gazele reziduale direct sau prin regenerarea adsorbenţilor şi a soluţiilor folosite în preocesele de absorbţie. Un subcapitol tratează problema recuperării căldurii gazelor reziduale, concomitent cu reţinerea şi valorificarea oxizilor de azot.

În ultimul capitol al părţii întîi sînt publicate brevetele conţinînd informaţii asupra purificării aerului, protecţiei împotriva intoxicării cu oxizi de azot, tehnicilor de analiză a oxizilor de azot, precum şi a regenerării catalizatorilor, adsorbenţilor şi adsorbanţilor. Întrucît toate problemele tratate nu prezintă baze teoretice sau practice comune, acestea puteau face parte din capitolele precedente.

Partea a doua a lucrării se referă la procedeele de eliminare a oxizilor de azot din gazele de eşapament ale motoarelor cu ardere internă.

Deoarece principala tehnologie aplicabilă în acest caz particular este reducerea catalitică a oxizilor de azot, materialul informativ este grupat în trei capitole principale: Catalizatori şi sisteme catalitice; Suporţi pentru catalizatori şi tehnici speciale de cataliză; Proiectarea convertoarelor catalitice. Ultimul subcapitol al acestei părţi este mai scurt şi se referă la procedeele necatalitice de îndepărtare a oxizilor de azot. Lucrarea serveşte tuturor acelor interesaţi în procesele de prevenire a poluării mediului, atît ca material documentar detaliat asupra îndepărtării oxizilor de azot din gazele reziduale, cît şi ca ghid în literatura de patente. Eliminînd părţile nesemnificative ale brevetelor prelucrate, precum şi cele cu caracter netehnologic, lucrarea pune la dispoziţia cititorului un material condensat, la un înalt nivel tehnic, cuprinzînd informaţii suficiente pentru abordarea oricărui studiu de cercetare sau de aplicare a tehnologiilor prezentate.

Cuprinsul este organizat ca index pe subiecte, iar celelalte indexuri, pe compuşi, pe autori şi pe număr de brevete, permit accesul rapid la sursa primară de informaţii, pentru detaliile care nu sînt cuprinse în text.

L. FILIPESCU

ION OPRIŞ

Determinarea şi interpretarea coeficienţilor de activitate la diluţie infinită ai unor hidrocarburi în dioli terminali

C.Z. 66.061.1:547.21

Prin metoda cromatografiei în fază de vapori, s-au determinat coeficienţii de activitate la diluţie infinită ai unor hidrocarburi n-parafinice, cicloparafinice şi aromatice în solvenţi de tipul $HO—(CH_2)_x—OH$, *unde* $x = 2, 3, 4, 5$, *şi 6, la 25°C. Capacitatea fiecărui solvent de a dizolva hidrocarburi creşte în ordinea: n-parafine < cicloparafine < aromatice. Selectivitatea solvenţilor pentru separarea benzenului prin extracţie lichid—lichid din amestecul său cu n-hexanul, scade cînd contribuţia grupelor OH la masa molară a solventului, exprimată în %, scade. Coeficienţii de activitate au fost interpretaţi prin luarea în consideraţie a diferitelor tipuri de interacţiuni solut—solvent, în mod deosebit acelea cu participarea sextetului aromatic.*

By means of GLC the activity coefficients at infinite dilution of some paraffins, cycloparaffins and aromatics in solvents of $HO—(CH_2)_x—OH$ *type, where* $x = 2$, 3, 4, 5 *and* 6, *were determined at 25°C. The capacity of each solvent to solve hydrocarbons increases in order: paraffins < cycloparaffins < aromatics. The selectivity of the solvents for benzene liquid — liquid extraction, from its mixtures with n-hexane, decreases when the percent of mass contribution of OH groups to the molecular weight of the solvent decreases. These activity coefficients were interpreted in terms of different types of solute-solvent interactions, especially with π aromatic electron participation.*

Хроматографическим методом в парообразованной фазе, были определенны коэфициенты активности при безконечном разбавлением некоторых н-парафиновых, циклопарафинированы и ароматические углеводороды в растворителях типа $HO—(CH_2)_x—OH$, *где* $x = 2, 3, 4,5$ *и 6 при 25°C. Способность каждого растворителя растворять углеводороды возрастает в проядке: п — парафин < циклопарафины < ароматические. Селективность растворителях для отделения бензол при жидко фазной экстракции из своего смешения с н — гексаном, уменьшается когда вклад групп OH на молярном весе растворителя, выражаемая в %, уменьшается. Коэфициенты активности были интерпретированы принятием во внимание разных типов взаимодействии растворимое вещество — растворитель, особенно те с участьем ароматическим секстетом.*

Deşi procesul de extracţie a hidrocarburilor aromatice din amestecurile lor cu hidrocarburi nearomatice se aplică industrial de multă vreme, natura interacţiunilor intermoleculare hidrocarbură—solvent, care determină selectivitatea separării este în mică măsură studiată şi cu atît mai puţin elucidată [1, 2].

Una dintre posibilităţile de investigare a acestor interacţiuni o constituie determinarea şi interpretarea coeficienţilor de activitate la diluţie infinită ai hidrocarburilor în solvenţii respectivi [3—9]. Dintre metodele de determinare a coeficienţilor de activitate la diluţie infinită [10, 11], se aplică în numeroase sisteme cromatografia gaz—lichid [12, 13].

În această lucrare s-au determinat şi s-a încercat o interpretare a valorilor coeficienţilor de activitate la diluţie infinită pentru sistemele formate din una dintre hidrocarburile: *n*-hexan (nC_6), *n*-heptan (nC_7), *n*-octan (nC_8), ciclohexan (cC_6), metilciclohexan ($MecC_6$), etilciclohexan ($EtcC_6$), benzen (B), toluen (T) şi etilbenzen (Eb) şi unul dintre solvenţii: etilenglicol (1,2-ED), 1,3-propandiol (1,3-PD, 1,4-butandiol (1,4-BD), 1,5-pentandiol (1,5-PD) şi 1,6-hexandiol (1,6-HD), la temperatura de 25°C.

Deşi asemenea determinări pentru unele dintre sistemele propuse a se studia în această lucrare s-au

Ing. ION OPRIŞ, Institutul de petrol şi gaze, Ploieşti.

efectuat şi s-au raportat în literatura de specialitate [3, 5, 9], datele cunoscute sînt incomplete, valorile diferă mult unele de altele şi, de cele mai multe ori nu permit aprecieri comparative exacte.

Prin modul de efectuare a acestor determinări s-a urmărit mai ales asigurarea unei certitudini în privinţa unei interpretări comparative cît mai puţin riscante, prin lucrul cu fiecare solvent depus în coloana cromatografică, în condiţii similare.

Partea experimentală

Determinarea coeficientului de activitate la diluţie infinită al unui solut într-un solvent prin metoda cromatografică gaz—lichid, constă, în principiu, în următoarele:

— confecţionarea unei coloane cromatografice a cărei umplutură să fie formată dintr-o cantitate cunoscută de solvent, depusă pe un suport;

— măsurarea timpului de reţinere a solutului, care se injectează în vaporizator şi parcurge coloana cromatografică, în stare de gaz, în condiţii controlate.

Coeficientul de activitate la diluţie infinită, γ°, se calculează prin relaţia (1):

$$\gamma^0 = \frac{RT g_L}{Mp^\circ V_N} \tag{1}$$

V_N este volumul de gaz purtător uscat corespunzător maximului de eluţie a solutului, extrapolat pentru volumul probei de solut = 0, măsurat de la maximul de eluţie a aerului, la temperatura de lucru T şi corectat pentru compresibilitate.

Relaţia (1) este corectă atunci cînd V_N respectă riguros ecuaţia de bază a cromatografiei gaz—lichid (2):

$$V_N = KV_L \tag{2}$$

adică reţinerea unui solvent în coloana cromatografică este determinată numai de repartiţia sa între faza gazoasă şi volumul fazei lichide.

Fiecare solvent a fost purificat prin distilare sub vid şi după dizolvarea unei cantităţi cîntărite analitic, în metanol distilat pe sodiu, acesta s-a depus pe Celită C 22-Schuchardt, 60/80 mesh, spălată înainte cu apă regală, neutralizată, spălată cu metanol absolut şi uscată în etuvă, la 110°C, pînă la greutate constantă.

Cu fiecare solvent astfel depus pe suport s-a umplut o coloană din Cu, cu lungimea de 2 m şi φ_i/φ_e = = 4/6 mm/mm. Caracteristicile coloanelor astfel confecţionate sînt menţionate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE COLOANELOR CONFECŢIONATE

Col. nr.	Solvent	Grame umplutură (celită + solvent)	Grame solvent, g_L	Solvent faţă de (celită + solvent) %
1	1,2-ED	9,6280	1,2516	13,00
2	1,3-PD	9,7185	1,2634	13,00
3	1,4-BD	9,3940	1,2212	13,00
4	1,5-PD	14,3161	1,8611	13,00
5	1,6-HD	9,4744	1,2317	13,00

Pentru efectuarea determinărilor o coloană astfel confecţionată s-a introdus într-un manşon de cauciuc racordat la circuitul de apă al unui termostat (U 10) şi s-a montat la un cromatograf Carlo Erba Fractovap GV 207, prevăzut cu celulă de conductibilitate termică. Gazul purtător a fost H_2, uscat, cu un debit de 60 cm³/min., măsurat exact pentru fiecare se de determinări. Prin ataşarea unui manometru cut Hg s-a măsurat presiunea la intrarea în coloană, iar presiunea la ieşire a fost cea barometrică.

După atingerea parametrilor de lucru şi obţinerea unei linii de bază perfect drepte, pentru cea mai, mare sensibilitate a aparatului (200 mA, atenuare = 1), s-au început determinările.

S-au măsurat cu exactitate: d, t_{aer}, p_e, p_i, T_c.

Deoarece s-a observat că timpul de reţinere variază cu volumul de solut injectat în coloană, s-au efectuat pentru fiecare solut, şase determinări pentru volume de 1; 0,7; 0,5; 0,3; 0,2 şi, respectiv, 0,1 µl, cu o seringă microlitrică Hamilton 7101 N. Prin metoda celor mai mici pătrate s-a calculat ordonata la origine, „a", care reprezintă timpul de reţinere extrapolat pentru volumul de probă (de solut) = 0. Diferenţa $a - t_{aer} = t$ = = timpul de reţinere al solutului, măsurat de la maximul eluţiei aerului la maximul eluţiei solutului şi extrapolat pentru volum = 0.

Pentru o mai fidelă exemplificare în tabelul 2 sînt redate valori numerice obţinute în condiţiile menţionate.

Valoarea lui V_N se obţine prin relaţia (3):

$$V_N = td\,j\,\frac{T}{T_c}\cdot\frac{p_e - p_{H_2O}}{p_e} \tag{3}$$

în care: $j = 2p_e/(p_i + p_e)$ dacă $p_i/p_e < 1{,}5$ sau $j = 1{,}5\,[(p_i/p_e)^2 - 1]/[(p_i/p_e)^3 - 1]$ dacă $p_i/p_e > 1{,}5$.

Spre exemplu, pentru condiţiile de lucru în care s-au obţinut datele din tabelul 2:

$$V_N = t\cdot 1\cdot\frac{298}{292{,}8}\cdot\frac{2\cdot 759}{(759+899)}\cdot\frac{(759-17{,}3)}{756} = 0{,}9105\,t \tag{4}$$

şi, în continuare:

$$\gamma^0 = \frac{RTg_L}{Mp^\circ V_N} = \frac{374366}{p^\circ V_N} \tag{5}$$

Presiunile de vapori ale hidrocarburilor, la 25°C, în mm Hg, s-au calculat din ecuaţii Antoine [14] şi astfel, prin aplicarea relaţiilor de tip (5) se obţin coeficienţii de activitate la diluţie infinită.

Rezultate şi discuţii

Pentru primii patru solvenţi (v. tab. 1) s-au efectuat determinări în modul descris. Deoarece, 1, 6-HD este solid la temperatura de 25°C (p.t. = 42°C), s-au efectuat determinări la temperaturile de 50 şi 60°C. Prin scrierea ecuaţiei dreptei $\log \gamma^\circ = f(1/T)$ se obţin panta şi ordonata la origine şi, apoi, prin punerea condiţiei ca punctul de abscisă $1/T = 1/298{,}15$ să se găsească pe dreaptă, se obţine valoarea lui γ° la 25°C.

Tabelul 2

TIMPII DE REȚINERE AI HIDROCARBURILOR ÎN 1,2-ED (Coloana nr. 1), PENTRU DIFERITE VOLUME DE PROBĂ, VALORILE a, ȘI t

Condiții de lucru: $T = 298\ K$; $T_c = 292{,}8\ K$, $p_i = 899$ mm Hg; $p_e = 759$ mm Hg; $t_{aer} = 22{,}4$ s; $d = 1$ cm/^{3} s

Hidrocarbura	Timpii de reținere (s), pentru volume de probă de ... µl						a, (s)	$t = a - t_{aer}$, (s)
	1,0	0,7	0,5	0,3	0,2	0,1		
nC_6	31,2	29,9	29,6	28,9	28,7	28,5	28,1	5,7
nC_7	50,4	48,1	44,1	41,6	41,1	38,7	37,9	15,5
nC_8	86,0	80,2	75,4	68,9	65,1	64,2	61,3	38,9
cC_6	36,0	36,1	35,8	34,6	34,4	34,2	34,1	11,7
$MecC_6$	51,3	49,2	45,9	44,9	41,2	39,8	39,3	16,9
$EtcC_6$	86,2	81,4	77,7	73,9	72,1	70,2	68,5	46,1
B	117,3	119,6	118,0	121,2	119,5	119,4	120,3	97,9
T	207,7	203,3	201,4	201,0	200,7	200,0	198,6	176,2
Eb	370,9	356,4	344,0	339,4	338,4	336,7	330,0	307,6

Toate valorile coeficienților de activitate astfel obținute, pentru hidrocarburile și solvenții studiați sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ AI HIDROCARBURILOR ÎN SOLVENȚII STUDIAȚI, LA 25°C

Hidrocarbura	Solventul				
	1,2-ED	1,3-PD	1,4-BD	1,5-PD	1,6-HD
nC_6	476	126	58,2	37,7	28,6
nC_7	556	167	73,3	54,7	35,0
nC_8	755	230	117	72,1	47,9
cC_6	360	65,5	30,0	22,2	16,2
$MecC_6$	526	98,6	42,7	30,0	21,3
$EtcC_6$	696	150	66,9	39,6	30,0
B	44,2	14,0	7,62	6,73	5,94
T	82,1	23,5	12,2	9,55	8,35
Eb	141	36,2	18,2	10,9	11,0

Interpretînd o valoare mai mare a coeficientului de activitate γ° ca o reflectare a tendinței solventului de a nu dizolva hidrocarbura respectivă, se constată că pentru fiecare solvent studiat, ordinea creșterii „capacității de dizolvare", față de hidrocarburi cu același număr de atomi de carbon în moleculă, este: n-parafine < cicloparafine < aromatice.

Capacitatea solvenților studiați de a dizolva hidrocarburi scade în ordinea: 1,6-HD > 1,5-PD > 1,4-BD > 1,3-PD > 1,2-ED.

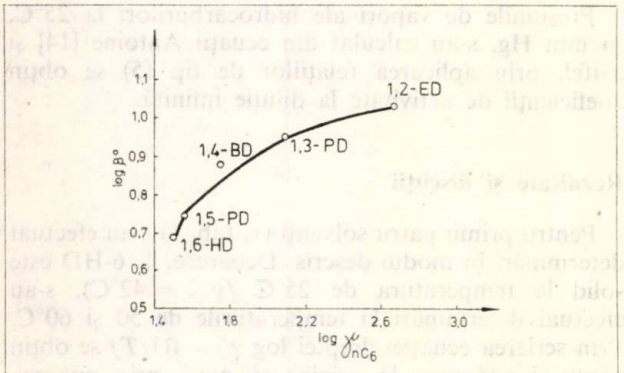


Fig. 1. Variația logaritmului selectivității pentru separarea benzen/n-hexan, în funcție de log $\gamma^0_{nC_6}$, la 25°C.

Aprecierea proprietăților de solvent selectiv, în separarea hidrocarburilor aromatice de nearomatice (de exemplu de n-parafine) se poate efectua prin exprimarea selectivității, log β^0:

$$\log \beta^0 = \log \frac{\gamma^0_{nC_6}}{\gamma^0_B} \qquad (6)$$

în funcție de log $\gamma^0_{nC_6}$. Plasarea solvenților studiați, din punctul de vedere al posibilităților de a dizolva benzenul dintr-un amestec cu n-hexanul (fig. 1), arată o bună corelare pentru toți solvenții studiați. Astfel, în trecerea de la 1,6-HD la 1,2-ED, selectivitatea pentru separarea menționată scade, iar capacitatea de dizolvare crește.

Așa după cum au arătat G a i l e și colaboratorii [15], prin reprezentarea grafică a log γ^0_i în funcție de volu-

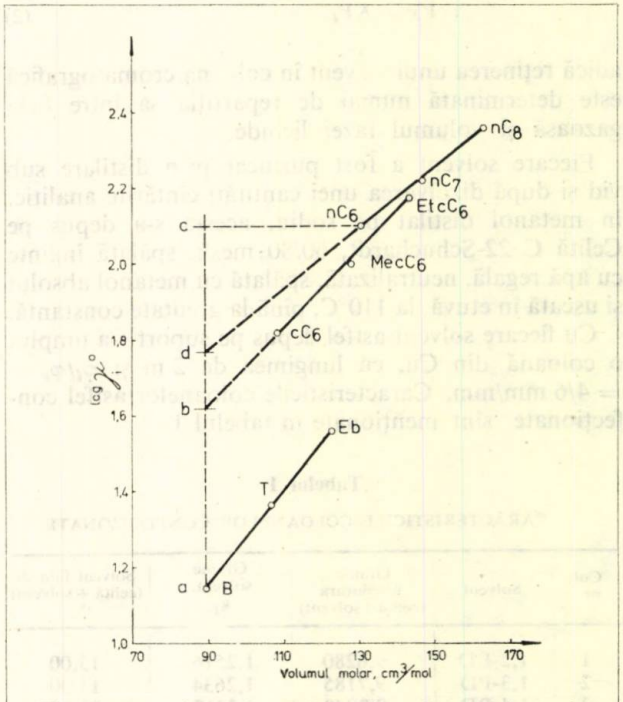


Fig. 2. Logaritmului coeficienților de activitate la diluție infinită în 1,3-PD, la 25°C, în funcție de volumul molar al hidrocarburilor.

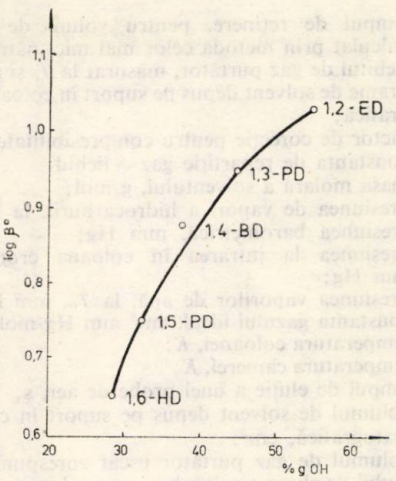


Fig. 3. Variația logaritmului selectivității pentru separarea benzen/n-hexan, în funcție de % g OH.

mul molar al hidrocarburii *i*, prin trasarea dreptelor corespunzătoare claselor de hidrocarburi *n*-parafine, cicloparafine și aromatice, se pot determina contribuțiile diferitelor tipuri de interacțiuni la interacțiunea totală, responsabilă de selectivitatea solventului față de hidrocarburile aromatice. Acest lucru este ilustrat grafic în figura 2, pentru solventul 1,3-PD.

Considerînd că selectivitatea totală se compune din interacțiuni datorate efectului de volum molar (entropic), forțelor van der Waals și interacțiunii sextetului aromatic:

$$\log \beta^0 = \log \beta^0_{entr} + \log \beta^0_{vdW} + \log \beta^0_{\pi} \qquad (7)$$

din figura 2 se deduc:

$$\log \beta^0 = \overline{ac} = 2{,}10 - 1{,}15 = 0{,}95 \ldots \ 100{,}0\%$$

$$\log \beta^0_{entr} = \overline{cd} = 2{,}10 - 1{,}76 = 0{,}34 \ldots \ 35{,}8\%$$

$$\log \beta^0_{vdW} = \overline{db} = 1{,}76 - 1{,}62 = 0{,}14 \ldots \ 14{,}7\%$$

$$\log \beta^0_{\pi} = \overline{ba} = 1{,}62 - 1{,}15 = 0{,}47 \ldots \ 49{,}5\%$$

Astfel de interpretări s-au efectuat pentru toți solvenții studiați, rezultatele fiind prezentate în tabelul 4, alături de % masă OH în masa molară a solventului.

Tabelul 4

SELECTIVITATEA SOLVENȚILOR PENTRU SEPARAREA BENZEN/n-HEXAN, CONTRIBUȚIILE DIFERITELOR TIPURI DE INTERACȚIUNI LA ACEASTA ȘI PONDEREA GRUPELOR OH ÎN MASA MOLARĂ A SOLVENȚILOR

Solventul	log β°	% din selectivitatea totală			%gOH
		$\log \beta^0_{entr}$	$\log \beta^0_{vdW}$	$\log \beta^0_{\pi}$	
1,2-ED	1,03	25,0	...	75,0	54,8
1,3-PD	0,95	35,8	14,7	49,5	44,7
1,4-BD	0,88	45,5	9,0	45,5	37,8
1,5-PD	0,75	57,1	...	42,9	32,7
1,6-HD	0,68	47,0	11,0	41,9	28,8

Una dintre corelațiile posibile între selectivitatea totală (log β°) și ponderea grupelor OH în masa molară a solvenților (% g OH), se arată în figura 3. Această corelație arată evident creșterea selectivității, pe măsură ce raportul (OH)/(CH_2) din solvent, crește. Aceasta înseamnă că interacțiunile de natură polară și de tip legătură de H sînt în mare măsură răspunzătoare de selectivitate.

O altă corelație de așteptat este între selectivitatea totală și contribuția interacțiunii sextetului aromatic la aceasta ($\log \beta^0_{\pi}$, exprimat ca % din log β°), figura 4. Într-adevăr se observă o foarte bună corelație între influența interacțiunilor de tip π și selectivitate.

Desigur, pe baza corelațiilor din figurile 3 și 4 rezultă cu ușurință o a treia corelație, între selectivitatea datorită interacțiunii π și % g OH, figura 5. Aceasta dovedește rolul important al legăturilor de H între sextetul aromatic și grupele OH ale solvenților de acest tip în determinarea selectivității față de hidrocarburile aromatice.

Participarea sextetului aromatic în interacțiunile selective care determină o valoare mare a selectivității

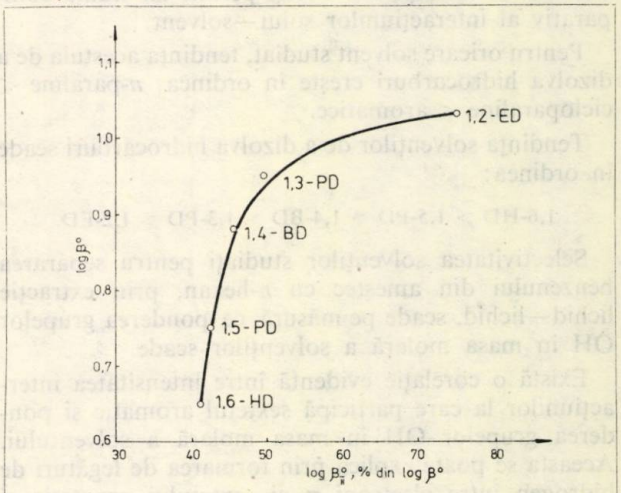


Fig. 4. Variația logaritmului selectivității pentru separarea benzen/n-hexan, în funcție de contribuția interacțiunii de tip π.

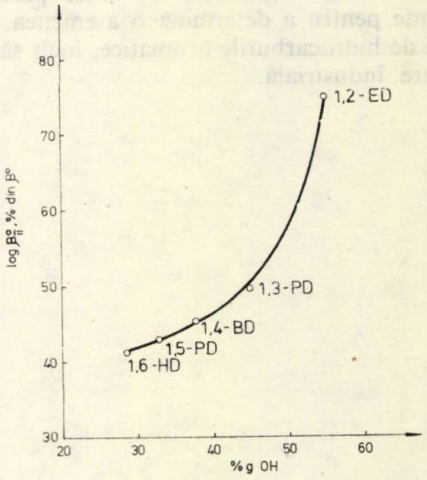


Fig. 5. Corelația dintre contribuția interacțiunii π la selectivitatea totală și % g OH.

s-a pus în evidență în cazul solvenților întrebuințați industrial pentru extracția hidrocarburilor aromatice din amestecurile lor cu hidrocarburi nearomatice. Astfel, în lucrarea menționată [15], pe lîngă faptul că acești solvenți au o bună selectivitate, s-a remarcat și ponderea ridicată a interacțiunilor π în selectivitatea totală: 51,5% pentru dietilenglicol; 57,4%-trietilenglicol; 57,6%-dimetilsulfoxid; 60,0%-propilencarbonat; 65,0%-N-formilmorfolină; 65,6%-sulfolan; 71,0%-dimetilformamidă; 72,0%-N-metilpirolidonă. Desigur, în aceste cazuri, interacțiunea sextetului aromatic cu moleculele solventului este de o natură mai complexă decît interacțiunea prin legătură de hidrogen.

Concluzii

S-au determinat coeficienții de activitate de diluție infinită, prin cromatografie gaz—lichid, ai unor hidrocarburi *n*-parafinice, ciclohexanice și aromatice în solvenți de tipul $HO-(CH_2)_x-OH$, unde $x = 2, 3, 4, 5$ și 6, la temperatura de 25°C. Determinările s-au efectuat în condiții similare și permit un studiu comparativ al interacțiunilor solut—solvent.

Pentru oricare solvent studiat, tendința acestuia de a dizolva hidrocarburi crește în ordinea: *n*-parafine < cicloparafine < aromatice.

Tendința solvenților de a dizolva hidrocarburi scade în ordinea:

$$1,6\text{-HD} > 1,5\text{-PD} > 1,4\text{-BD} > 1,3\text{-PD} > 1,2\text{-ED}.$$

Selectivitatea solvenților studiați pentru separarea benzenului din amestec cu *n*-hexan, prin extracție lichid—lichid, scade pe măsură ce ponderea grupelor OH în masa molară a solvenților scade.

Există o corelație evidentă între intensitatea interacțiunilor la care participă sextetul aromatic și ponderea grupelor OH în masa molară a solventului. Aceasta se poate explica prin formarea de legături de hidrogen între electroni π ai sextetului aromatic și grupele OH ale solventului.

În cazul solvenților de tipul studiat, numai interacțiuni de natura legăturilor de H se pare că sînt insuficiente pentru a determina o asemenea selectivitate față de hidrocarburile aromatice, încît să justifice o aplicare industrială.

Notații

a — timpul de reținere, pentru volum de probă = 0, calculat prin metoda celor mai mici pătrate, s;
d — debitul de gaz purtător, măsurat la T_c și p_e, cm³/s;
g_L — grame de solvent depus pe suport în coloana cromatografică;
j — factor de corecție pentru compresibilitate;
K — constanta de repartiție gaz—lichid;
M — masa molară a solventului, g/mol;
p° — presiunea de vapori a hidrocarburii, la T, mm Hg;
p_e — presiunea barometrică, mm Hg;
p_i — presiunea la intrarea în coloana cromatografică, mm Hg;
p_{H_2O} — presiunea vaporilor de apă, la T_c, mm Hg;
R — constanta gazului ideal, cm³ mm Hg/mol K;
T — temperatura coloanei, K;
T_c — temperatura camerei, K;
t_{aer} — timpul de eluție a unei probe de aer, s;
V_L — volumul de solvent depus pe suport în coloana cromatografică, cm³;
V_N — volumul de gaz purtător uscat corespunzător maximului de eluție a solutului, extrapolat pentru volumul probei de solut = 0, măsurat de la maximul de eluție a aerului, la temperatura T și corectat pentru compresibilitate, cm³.
β° — selectivitatea solventului pentru separarea benzenului din amestec cu n-hexan, prin extracție lichid—lichid;
$\gamma^\infty_{(i)}$ — coeficientul de activitate (al hidrocarburii i), la diluție infinită.
φ — diametrul coloanei cromatografice, mm.

Bibliografie

1. * * * „Proceedings International Solvent Extraction Conference — 1971, vol. 1 și 2. Editori: GREGORY, J. G., EVANS, B. și WESTON, P. C., Society of Chemical Industry, Londra, 1971.
2. VOLATIE, P., GIURGEA, M. și SĂNDULESCU, D., Z. phys. Chemie 259, nr. 1; 1978; p. 139.
3. DEAL, C. H. și DERR, E. L., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 3, nr. 4, 1964, p. 394.
4. PIEROTTI, G. J., DEAL, C. H., DERR, E. L. și PORTER, P. E., J. Am. Chem. Soc. 78, 1956, p. 2989.
5. PIEROTTI, G. J., DEAL, C. H. și DERR, E. L., Ind. Eng. Chem. 51, 1959, p. 95.
6. ALESSI, P., KIKIC, I. și TLUSTOS, G., Chimica e Industria 53, nr. 10, 1971, p. 925.
7. POPESCU, R., BLIDISEL, I. și PAPA, E., Rev. chim. 18, nr. 12, 1967, p. 746.
8. GRIGORIU, D. și BOGDAN, M., Rev. chim. 22, nr. 2, 1971, p. 69.
9. OPRIȘ, I., SĂNDULESCU, D. și VÂNTU, V., Bul. Inst. Petrol, Gaze și Geol. 15, 1967, p. 99.
10. HILMI, A. K., ELLIS, S. R. M. și BARKER, P. E., Brit. Chem. Eng. 15, nr. 10, 1970, p. 1321.
11. HILMI, A. K., ELLIS, S. R. M. și BARKER, P. E., Brit. Chem. Eng. 15, nr. 11, 1970, p. 1453.
12. TRESTIANU, S., Rev. chim. 19, nr. 12, 1968, p. 709.
13. GUIOCHON, G. și POMMIER, C., „Gas Chromatography in Inorganics and Organometallics", Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1973, cap. XI.
14. ROSSINI, D. F., „Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Pennsylvania Carnegie Press, Pittsburg, 1953, p. 336, 362, 363, 364 și 353.
15. GAILE, A. D., PARIJEVA, N. V. și PROSKURIAKOV, V. A., J. prikl. him. 47, nr. 1, 1974, p. 191.

Intrat în redacție: 10. V. 1980.

* * *

ELVIRA TĂNASE
CONSTANTIN H. BUDEANU

Noi combinaţii ale tiocarbanilido-tiosemicarbazidelor derivate de la acidul orto-aminobenzoic cu cuprul

C.Z. 547.497.1.

Avînd în vedere importanţa din punct de vedere teoretic şi aplicativ a reacţiei de complexare a cationilor metalici cu liganzii organici, în prezenta lucrare s-a studiat comportarea la complexare a combinaţiilor cu structură tiocarbanilido-tiosemicarbazidică derivate de la acidul orto-aminobenzoic faţă de ionul de cupru, în vederea obţinerii unor noi complecşi cu proprietăţi semiconductoare.

Pe această cale s-a sintetizat o serie de noi combinaţii complexe interne, din clasa neelectrolitelor, care au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic.

Taking into account the importance of the complexing reaction of metallic cations with organic ligands from the theoretical and application point of view, the present paper deals with the behaviour of the combinations having a thiocarbanilido-thiosemi-carbazidic structure derived from the ortho-aminobenzoic acid with copper ion in the complexing reaction to obtain some new complexes with semi-conductor properties. Some new internal complex combinations from the non-electrolyte class were synthetized and characterized physically and chemically.

Имея в виду значение с теоретической и прикладной точки зрения реакции комплексирования металлических катионов с органическими лигандами, в настоящей работе изучается поведение при комплексировании соединений с структурой тиокарбанилио типолоукарбазидидовых производных от орто-аминобензоновой кислоты по отношению иона-медь, в виду получения новых комплексов с полупроводниковами свойствами.

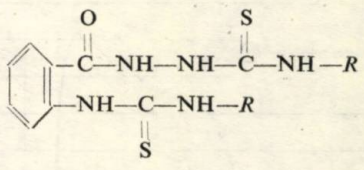
Таким способам был синтетизирован ряд новых внутренных комплексных соединений, из неоэлетролитных класс, которие были характеризированные с физико-химической точки зрения.

Una dintre proprietăţile cele mai importante atît din punct de vedere teoretic, cît şi aplicativ ale combinaţiilor cu structură tiocarbanilido-tiosemicarbazidică este capacitatea de complexare cu ioni metalici [1—3].

În cazul tiocarbanilido-tiosemicarbazidelor derivate de la acidul orto-aminobenzoic, reacţia de complexare cu ioni metalici prezintă interes prin faptul că pune în evidenţă mobilitatea unor atomi de hidrogen, permiţînd astfel stabilirea unor relaţii între structura moleculară şi reactivitatea chimică. Pe această cale se pot clarifica probleme legate de comportarea grupelor funcţionale, prin faptul că ar putea exista un paralelism între capacitatea de complexare şi acţiunea biologică [4—6], precum şi prin faptul că tiocarbanilido-tiosemicarbazidele corespunzătoare ar putea fi utilizate pentru separarea şi dozarea cationilor respectivi. Pe de altă parte, introducerea unui cation metalic în molecula tiocarbanilido-tiosemicarbazidelor le conferă acestora proprietăţi semiconductoare [7].

Chim. ELVIRA TĂNASE, Universitatea „Al. I. Cuza", Iaşi. Facultatea de biologie geografie-geologie.
Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN H. BUDEANU, Institutul politehnic, Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Bazaţi pe aceste considerente, în această lucrare s-a studiat comportarea la complexare faţă de ionul de cupru a unor tiocarbanilido-tiosemicarbazide de tipul I, derivate de la acidul antranilic, în vederea obţinerii unor combinaţii noi cu proprietăţi de semiconductori.



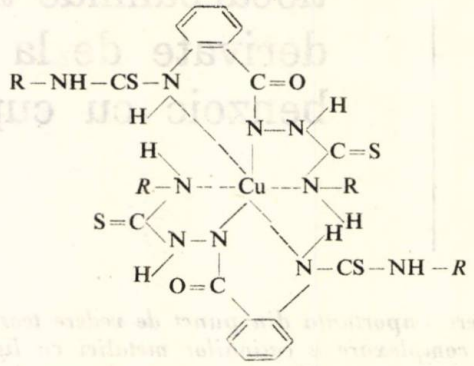
Formula I

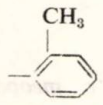
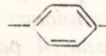
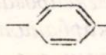
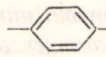
Complexarea ionului de cupru cu 1-(tiocarbanilido-carbonil)-4-R-tiosemicarbazide derivate de la acidul o-aminobenzoic s-a efectuat la temperatura camerei în mediu de acetonă sau de dimetilformamidă în care atît liganzii, cît şi clorura cuprică sînt solubili.

La amestecarea reactanţilor, soluţia are *p*H-ul 6, iar în timpul formării produselor de reacţie devine mult mai acidă, *p*H-ul stabilindu-se la aproximativ 4.

Tabelul 1

FORMULELE DE STRUCTURĂ, TEMPERATURILE DE TOPIRE ŞI REZULTATELE ANALIZELOR COMBINAŢIILOR COMPLEXE ALE CUPRULUI CU 1-(0-TIOCARBANILIDO-CARBONIL)-4-ARIL-TIOSEMICARBAZIDELE



Nr. compus	R	Formulă brută şi greutate moleculară	p.t. °C	N %		Cu %	
				calculat	găsit	calculat	găsit
II		$C_{42}H_{36}N_{10}S_4O_2Cu$ 906,650	268	15,55	15,19	7,023	7,14
III		$C_{46}H_{44}N_{10}S_4O_2Cu$ 962,758	185	14,57	14,44	6,61	7,00
IV		$C_{46}H_{44}N_{10}S_4O_2Cu$ 962,758	248	14,57	14,37	6,61	6,72
V		$C_{42}H_{32}I_4N_{10}S_4O_2Cu$ 1410,258	275–277	9,94	10,05	4,51	4,82
VI		$C_{42}H_{32}Br_4N_{10}S_4O_2Cu$ 1257,518	205–208	11,47	11,53	5,21	5,35

Complecşii II–VI se separă sub formă de precipitat. După filtrare la vid, precipitatul se spală pe filtru cu apă, dimetilformamidă, alcool etilic şi acetonă, şi apoi se usucă la etuvă.

Complecşii obţinuţi se prezintă sub forma unor pulberi microcristaline, colorate de la gri — galben la verde, în funcţie de natura ligandului. Sînt solubili în dimetilsulfoxid, dimetilformamidă, greu solubili în piridină, insolubili în apă, alcool, cloroform, acetonă, benzen şi tetraclorură de carbon.

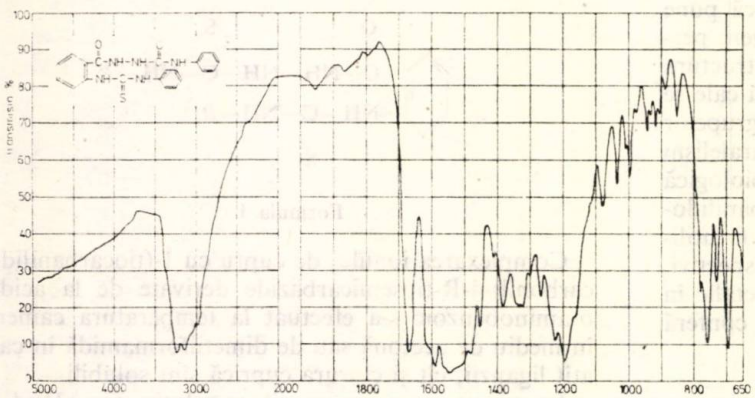


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în IR al 1-(o-tiocarbanilido- carbonil)-4-feniltiosemicarbazidei

Rezultate şi discuţii

Pentru stabilirea structurii combinaţiilor complexe de cupru s-a ţinut seama de rezultatele analizelor chimice şi spectrale IR, precum şi de unele consideraţii teoretice, deduse din natura grupelor funcţionale ale liganzilor.

Din rezultatele analizelor chimice, care au constat în dozarea azotului şi a cuprului (menţionate în tabelul 1), reiese că raportul de combinare metal/ligand este de 1:2.

Din analiza calitativă şi cantitativă s-a constatat că în compoziţia complecşilor nu intră anionul sării de cupru, respectiv acidul clorhidric a cărui prezenţă s-a pus în evidenţă numai în filtratul rezultat.

Spectrele în IR ale complecşilor tiocarbanilidotiosemicarbazidelor (I), analizate comparativ cu spectrele liganzilor, au permis stabilirea poziţiei atomului de cupru în molecula ligandului, ducînd la concluzia că metalul se leagă de restul organic al moleculei prin intermediul atomilor de azot.

Din analiza spectrelor (fig. 1, 2), se constată că în cazul complexului dispare banda de la 1 660 cm^{-1} prezentă în spectrul ligandului, rămînînd o bandă de

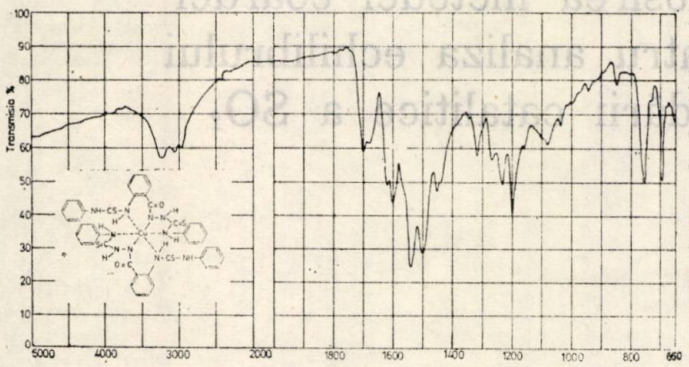
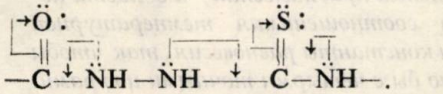


Fig. 2. Spectrul de absorbție în IR al complexului de cupru cu 1-(o-tiocarbanilido-carbonil)-4-feniltiosemicarbazida

o intensitate mai mică de 1 700 cm^{-1} atribuită vibrației grupei carbonil. Se poate deduce că, prin complexare, s-au produs schimbări în grupa amidică și anume, la atomul de azot, și nu la gruparea carbonil. În domeniul 3 300 cm^{-1}, banda de absorbție corespunzătoare grupei >NH este mai slabă în spectrul complexului decît banda respectivă din spectrul ligandului. Din compararea spectrelor se poate deduce, de asemenea, că vibrația caracteristică grupei >C=S din regiunea 1 100 cm^{-1}, nu a suferit modificări prin complexare.

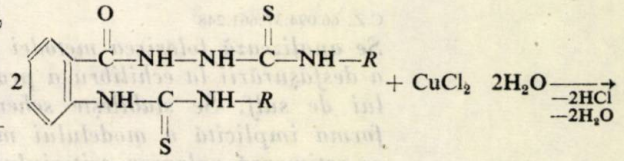
Aceste rezultate sînt în concordanță cu considerațiile teoretice deduse din structura electronică a grupării tiosemicarbazidice din moleculele 1-(tiocarbanilido-carbonil)-4-aril-tiosemicarbazidelor:

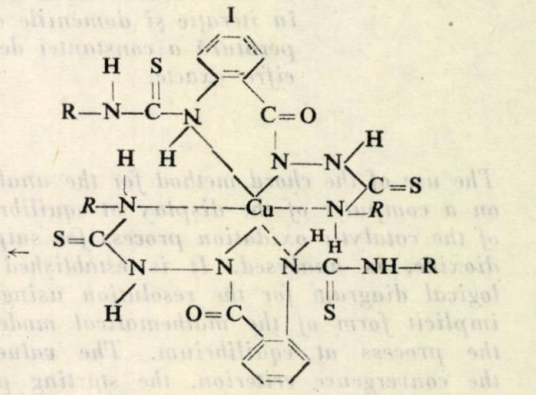


Ținînd seama de faptul că în gruparea acil-tiosemicarbazidică sistemul de conjugare cel mai puternic este în gruparea amidică, întrucît atomul de oxigen este mai electronegativ decît atomul de sulf, reiese că atomul de hidrogen de la azotul N^1 este mai mobil decît cel de la azotul N^4. În schimb, electronii π ai legăturii >C = S conjugîndu-se atît cu electronii *p* ai azotului N^2, cît și cu electronii *p* ai azotului N^4, rezultă că electronii *p* ai azotului din poziția patru intră în măsură mai mică în conjugare, așa că densitatea de electroni de la azotul N^4 este crescută față de azotul N^1. În consecință, protonul legat de atomul de azot N^1 este mult mai mobil decît cel de la azotul N^4.

Corelarea acestor date duce la concluzia că atomul de cupru se leagă covalent de ligand prin intermediul atomilor de azot N^1 și coordinativ atît prin atomii de azot N^4 din gruparea tiosemicarbazidică, cît și atomii de azot din grupa tioureică, adiacentă nucleului aromatic. Aceasta este posibil, întrucît cele două grupări reactive din molecula ligandului se găsesc în poziția orto. Astfel, cuprul formează cu cele două molecule de ligand patru heterocicluri stabile, dintre care două din cîte șase atomi fiecare și două din cinci atomi.

Pe baza tuturor acestor considerente s-a dedus că noile combinații ale cuprului cu 1-(o-tiocarbanilido-carbonil)-4-aril-tiosemicarbazide sînt combinații complexe interne, neelectrolite, cu numărul de coordinație șase, reacția avînd loc după schema:





II $R = -C_6H_5$ III $R = -C_6H_4-CH_3$ (o)

IV $R = -C_6H_4-CH_3$ (p) V $R = -C_6H_4-I$

VI $R = -C_6H_4-Br$

Schema I

Concluzii

S-au sintetizat o serie de combinații complexe de cupru (II—VI) cu 1-(tiocarbanilido-carbonil)-4-R-tiosemicarbazide derivate de la acidul antranilic.

S-a determinat structura noilor complecși pe baza analizei chimice, analizei spectrale și a considerațiilor teoretice.

Bibliografie

1. BUDEANU, E., BUDEANU, C. H., CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iași, s.n., s. Ic. chimie, XIV, fasc. 1, 1968, p. 93.
2. BUDEANU, C. H., CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iași, s.n., XV, s.I.c. chimie, fasc. 2, 1969, p. 145.
3. BUDEANU, C. H., CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iași, s.n., XVI, s.I., fasc. 2, 1970, p. 135.
4. BUU HOI, N. P., XUONG, N. D., Bull. Soc. Chim. France, 5, 1956, p. 363.
5. SORKIN, C., ROSS, W., Helv. Chim. Acta, 34, 1951, p. 427.
6. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, vol. I, Ed. Acad. R.P.R. București 1964, p. 608.
7. RUSU, G. I., TANASE, E., BUDEANU, E., An. St. Univ. Iași, s.Ib, 1979 (sub tipar).

Intrat în redacție: 25. XI. 1979

* * *

ION BALASANIAN
CONSTANTIN CALISTRU
ION GRIGORIU

Folosirea metodei coardei pentru analiza echilibrului oxidării catalitice a SO_2

C.Z. 66.094.37:661.248

Se analizează folosirea metodei coardei pentru analiza pe calculator a desfășurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf. Se stabilește schema logică pentru rezolvare folosind forma implicită a modelului matematic al procesului la echilibru, se estimează valoarea criteriului de convergență, punctul de plecare în iterație și domeniile de utilizare a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru, astfel ca soluția să fie cu patru cifre exacte.

The use of the chord method for the analysis on a computer of the display at equilibrium of the catalytic oxidation process for sulphur dioxide, is analysed. It is established the logical diagram for the resolution using the implicit form of the mathematical model of the process at equilibrium. The value of the convergence criterion, the starting point in iteration and the application fields for the temperature dependence relationships of the equilibrium constant are estimated so that the solution may be with four exact figures.

Анализируется использование метода струны для анализа на вычислительной машине развертывания на равновесие процесса каталитического окисления двуокиси серы. Устанавливается функциональная схема для решения использовая предположительную форму математического моделя процесса, при равновесии, оценнивается значение признака сходимости, исходная точка в итерации (метод последовательных приближении) и области исползобанния соотношенимия температурной зависимости константы равновесия, так чтобы решение было бы с четырмя точными цифрами.

În lucrarea [1], s-au tratat aspecte legate de stabilirea modelului matematic al desfășurării procesului de oxidare catalitică a SO_2 la echilibru și de rezolvare a acestuia pe calculator folosind metoda aproximațiilor succesive.

În această lucrare se analizează folosirea metodei coardei pentru analiza pe calculator a desfășurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a SO_2. În acest sens, pe baza modelului matematic al procesului la echilibru, s-a stabilit schema logică de rezolvare, s-a estimat valoarea criteriului de convergență astfel ca soluția să fie cu patru cifre exacte și s-au precizat domeniile de folosire a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru.

1. *Algoritmul metodei coardei*

Deoarece interesează numai rădăcina reală, pozitivă și mai mică decît 1, folosirea metodelor numerice iterative indică mai avantajoasă forma modelului matematic al procesului la echilibru care conține ecuația echilibrului termodinamic în formă implicită [1]:

$$\left.\begin{aligned} \eta_i^e &= \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\dfrac{1 - 0{,}5\, x^0_{SO_2}\, \eta_i^e}{x^0_{SO_2} - 0{,}5\, x^0_{SO_2}\, \eta_i^e} \cdot \dfrac{1}{p}}} = \varnothing\,(\eta_i^e) \\ \lg K_p &= \mathrm{f}\,(T) \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

Folosirea formei implicite a modelului matematic al procesului la echilibru, permite definirea mai simplă a criteriului de oprire a iterației [2]:

$$\left| \varnothing\left(\eta_a^e\right) - \eta_a^e \right| = \left| \eta_c^e - \eta_a^e \right| < \varepsilon \qquad (2)$$

dar necesită definirea unei funcții noi [3]:

$$F_1(\eta) = \eta_c^e - \eta_a^e \quad \text{sau} \quad F_1(\eta) = \eta_a^e - \eta_c^e \qquad (3)$$

a cărei schimbare de semn să indice prezența rădăcinii.

Aplicarea metodelor numerice iterative este garantată de condițiile lui Fourier [2, 4—6], care cer ca funcția $F_1(\eta)$ să admită o singură rădăcină în intervalul [0, 1], să fie continuă, strict monotonă și să își

Ing. ION BALASANIAN, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU și dr. ing. ION GRIGORIU, Institutul politehnic Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

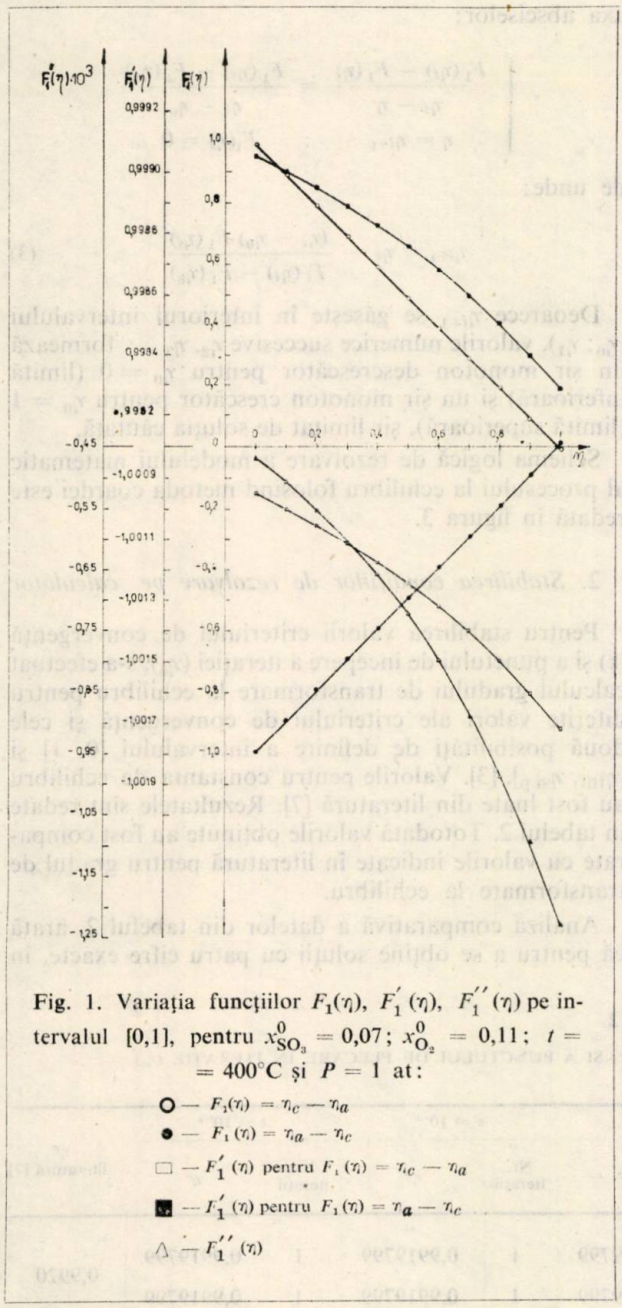


Fig. 1. Variația funcțiilor $F_1(\eta_i)$, $F_1'(\eta_i)$, $F_1''(\eta_i)$ pe intervalul [0,1], pentru $x^0_{SO_3} = 0{,}07$; $x^0_{O_2} = 0{,}11$; $t = 400°C$ și $P = 1$ at:

○ — $F_1(\eta_i) = \eta_c - \eta_a$

● — $F_1(\eta_i) = \eta_a - \eta_c$

□ — $F_1'(\eta_i)$ pentru $F_1(\eta_i) = \eta_c - \eta_a$

■ — $F_1'(\eta_i)$ pentru $F_1(\eta_i) = \eta_a - \eta_c$

△ — $F_1''(\eta_i)$

păstreze concavitatea pe intervalul (0, 1), adică derivata de ordinul întîi și doi să-și păstreze semnele și să nu se anuleze pe intervalul (0,1).

Pentru a ne asigura de valabilitatea aplicării metodelor numerice s-au calculat funcțiile $F_1(\eta_i)$, $F_1'(\eta_i)$ și $F_1''(\eta_i)$ pe intervalul [0, 1], pentru diferite valori ale compoziției inițiale, presiunii și temperaturii. Rezultatele sînt parțial redate în figura 1.

Din aceste date se constată că funcția $F_1(\eta_i)$ este continuă, strict monotonă și că își păstrează concavitatea pe intervalul [0, 1] — derivatele de ordinul întîi și doi păstrîndu-și semnele și neanulîndu-se pe intervalul (0, 1). Caracterul funcției și felul cum sînt îndeplinite condițiile de convergență se pot urmări în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERUL FUNCȚIEI $F_1(\eta_i)$ ȘI MODUL DE ÎNDEPLINIRE A CONDIȚIILOR DE CONVERGENȚĂ.

	$F_1(\eta_i) = \eta_c - \eta_a$	$F_1(\eta_i) = \eta_a - \eta_c$
Caracterul funcției F_1	$F_1'(\eta) < 0$; $F_1''(\eta) < 0$ Funcția $F_1(\eta_i)$ pe intervalul (0,1) este descrescătoare și concavă	$F_1'(\eta) > 0$; $F_1''(\eta) < 0$ Funcția $F_1(\eta_i)$ pe intervalul (0,1) este crescătoare și concavă.
Condiția I-a de convergență	$F_1(0) \cdot F_1(1) < 0$ Prima condiție de convergență este îndeplinită indiferent de modul de definire a funcției $F_1(\eta_i)$, ceea ce indică prezența rădăcinii în interval.	
Condiția a II-a de convergență	$F_1(1) \cdot F_1''(1) > 0$ $F_1(0) \cdot F_1''(0) < 0$ Condiția de începere a iterației este îndeplinită de limita superioară a intervalului; $\eta_{i0} = 1$ sau $\eta_{i0} = \eta_{Sup}$	$F_1(1) \cdot F_1''(1) < 0$ $F_1(0) \cdot F_1''(0) > 0$ Condiția de începere a iterației este îndeplinită de limita inferioară a intervalului; $\eta_{i0} = 0$ sau $\eta_{i0} = \eta_{inf}$
Condiția a III-a de convergență	$F_1''(\eta) < 0$ deci $F_1''(\eta_i) \neq 0$, funcția nu prezintă inflexiuni pe intervalul [0, 1]. Este asigurată valabilitatea aplicării metodelor de căutare a rădăcinii.	

Metoda coardei sau falsei poziții [2, 4—6], aproximează funcția $F_1(\eta_i)$ pe fiecare interval $[\eta_{i0}; \eta_{ii}]$, $(i = 1, 2, 3, \ldots)$ cu coarda, adică cu dreapta care trece prin punctele $[\eta_{i0}; F_1(\eta_{i0})]$ și $[\eta_{ii}; F_1(\eta_{ii})]$, determinînd valoarea η_{i+1} la punctul de intersecție al coardei cu axa absciselor, figura 2.

Deoarece se folosesc ambele extremități ale intervalului ca puncte de inițiere a iterației, extremitatea care îndeplinește condiția a doua de convergență devine punctul fix (η_{i0}), din care se duc coardele.

Relația de recurență se obține intersectînd dreapta care trece prin punctele $[\eta_{i0}; F_1(\eta_{i0})]$ și $[\eta_{ii}; F_1(\eta_{ii})]$ cu

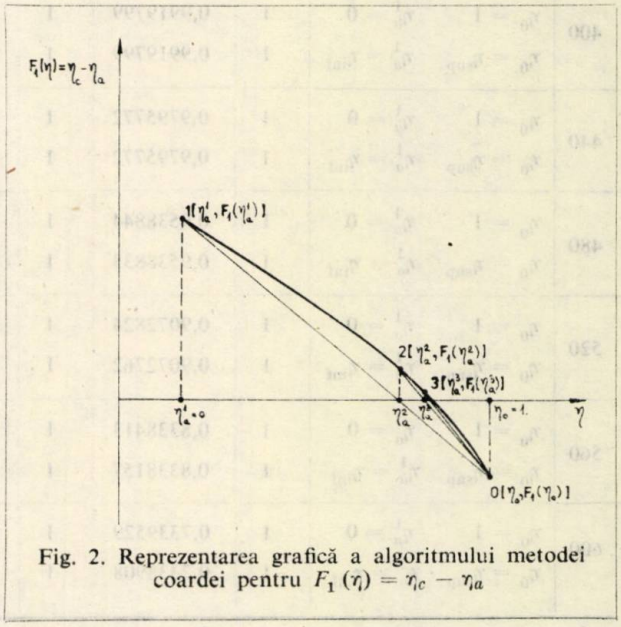


Fig. 2. Reprezentarea grafică a algoritmului metodei coardei pentru $F_1(\eta_i) = \eta_c - \eta_a$

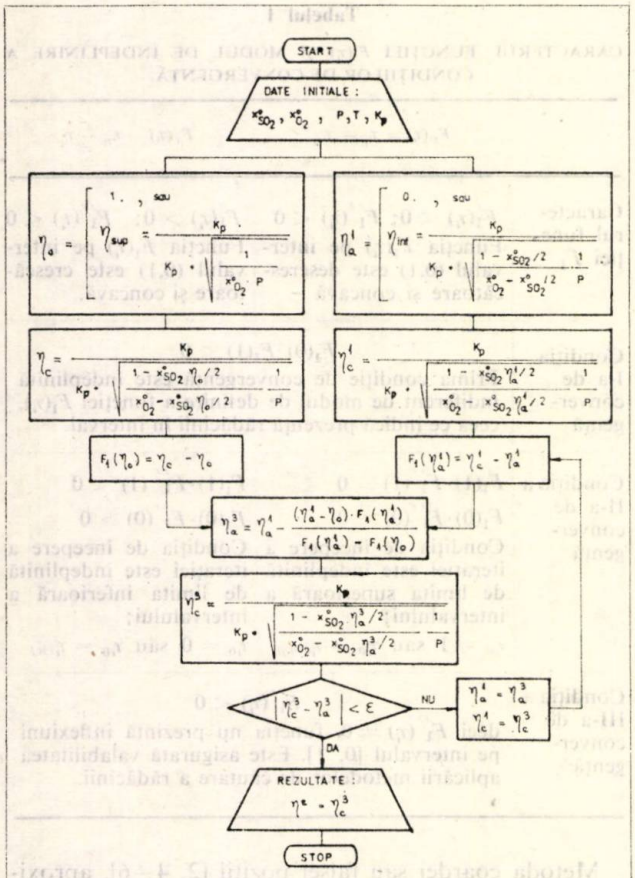


Fig. 3. Schema logică pentru determinarea gradului de transformare la echilibru folosind metoda coardei.

axa absciselor:

$$\left[\begin{array}{l} \dfrac{F_1(\eta_i) - F_1(\eta)}{\eta_i - \eta} = \dfrac{F_1(\eta_i) - F_1(\eta_0)}{\eta_i - \eta_0} \\ \eta = \eta_{i+1} \quad ; \quad F_1(\eta) = 0 \end{array}\right.$$

de unde:

$$\eta_{i+1} = \eta_i - \frac{(\eta_i - \eta_0)\, F_1(\eta_i)}{F_i(\eta_i) - F_1(\eta_0)} \tag{3}$$

Deoarece η_{i+1} se găsește în interiorul intervalului $(\eta_0; \eta_1)$, valorile numerice succesive $\eta_2, \eta_3 \ldots$ formează un șir monoton descrescător pentru $\eta_0 = 0$ (limită inferioară) și un șir monoton crescător pentru $\eta_0 = 1$ (limită superioară), șir limitat de soluția căutată.

Schema logică de rezolvare a modelului matematic al procesului la echilibru folosind metoda coardei este redată în figura 3.

2. *Stabilirea condițiilor de rezolvare pe calculator*

Pentru stabilirea valorii criteriului de convergență (ε) și a punctului de începere a iterației (η_0), s-a efectuat calculul gradului de transformare la echilibru pentru diferite valori ale criteriului de convergență și cele două posibilități de definire a intervalului [0, 1] și $[\eta_{inf}, \eta_{sup}]$, [3]. Valorile pentru constanta de echilibru au fost luate din literatură [7]. Rezultatele sînt redate în tabelul 2. Totodată valorile obținute au fost comparate cu valorile indicate în literatură pentru gradul de transformare la echilibru.

Analiza comparativă a datelor din tabelul 2, arată că pentru a se obține soluții cu patru cifre exacte, în

Tabelul 2

STABILIREA VALORII CRITERIULUI DE CONVERGENȚĂ (ε) ȘI A PUNCTULUI DE PLECARE ÎN ITERAȚIE (η_0).

t(°C)	Condiții începere iterație	$\varepsilon = 10^{-1}$		$\varepsilon = 10^{-2}$		$\varepsilon = 10^{-3}$		$\varepsilon = 10^{-4}$		η^e literatură [7]
		Nr. iterații	η^e	Nr. iterații	η^e	Nr. iterații	η^e	Nr. iterații	η^e	
400	$\eta_0 = 1 \quad \eta_a^1 = 0$	1	0,9919799	1	0,9919799	1	0,9919799	1	0,9919799	0,9920
	$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \eta_a^1 = \eta_{inf}$	1	0,9919799	1	0,9919799	1	0,9919799	1	0,9919799	
440	$\eta_0 = 1 \quad \eta_a^1 = 0$	1	0,9795772	1	0,9795772	1	0,9795772	1	0,9795772	0,9796
	$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \eta_a^1 = \eta_{inf}$	1	0,9795772	1	0,9795772	1	0,9795772	1	0,9795772	
480	$\eta_0 = 1 \quad \eta_a^1 = 0$	1	0,9538844	1	0,9538844	1	0,9538844	2	0,9538833	0,9538
	$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \eta_a^1 = \eta_{inf}$	1	0,9538833	1	0,9538833	1	0,9538833	1	0,9538833	
520	$\eta_0 = 1 \quad \eta_a^1 = 0$	1	0,9072824	1	0,9072824	1	0,9072824	2	0,9072762	0,9073
	$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \eta_a^1 = \eta_{inf}$	1	0,9072762	1	0,9072762	1	0,9072762	1	0,9172762	
560	$\eta_0 = 1 \quad \eta_a^1 = 0$	1	0,8338413	1	0,8338413	1	0,8338413	2	0,8338157	0,8338
	$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \eta_a^1 = \eta_{inf}$	1	0,8338157	1	0,8338157	1	0,8338157	1	0,8338157	
600	$\eta_0 = 1 \quad \eta_a^1 = 0$	1	0,7339529	1	0,7339529	2	0,7338908	2	0,7338908	0,7339
	$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \eta_a^1 = \eta_{inf}$	1	0,7338908	1	0,7338908	1	0,7338908	1	0,7338908	

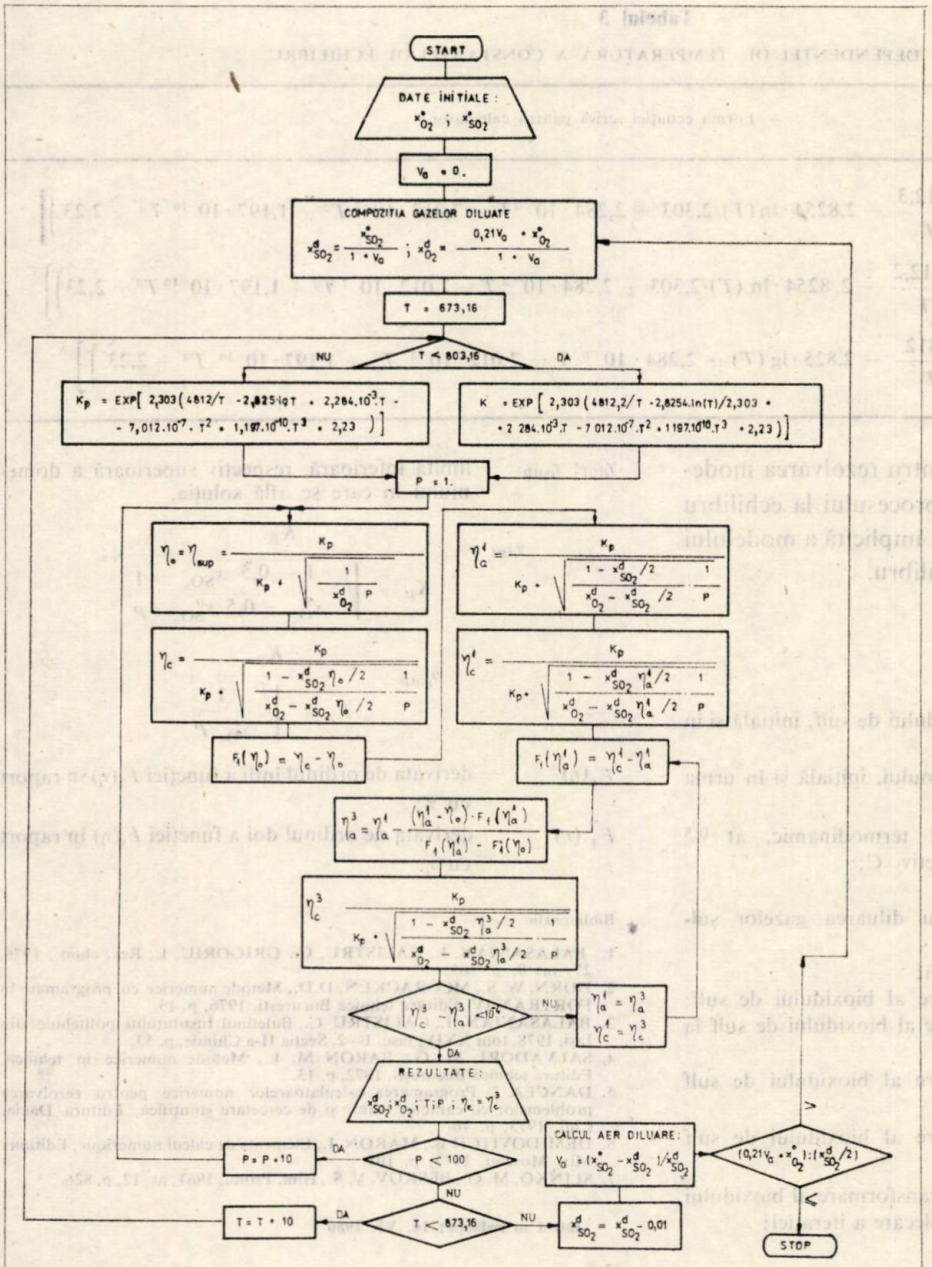


Fig. 4. Schema logică de rezolvare a modelului matematic al procesului la echilibru folosind metoda coardei, pentru studiul dependenței gradului de transformare la echilibru de compoziție, temperatură și presiune.

Pentru a stabili domeniile de utilizare a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru, s-a calculat gradul de transformare la echilibru folosind ecuațiile cu cea mai bună aproximație a constantei de echilibru [1], redate în tabelul 3 și considerînd intervalul $[\eta_{inf}, \eta_{sup}]$, $\varepsilon = 10^{-1}$ și $F_1 = \eta_{ic} - \eta_{ia}$.

Rezultatele calculului comparate cu valorile din literatură, au permis să se stabilească domeniile de utilizare a ecuațiilor pentru constanta de echilibru

$-400 \leqslant t < 530°C$ — ecuația (1) sau (2) conform tabelului 3.

$-530 \leqslant t \leqslant 600°C$ — ecuația (3) conform tabelului 3.

În aceste condiții, schema logică pentru rezolvarea modelului matematic al desfășurării la echilibru pentru procesul de oxidare catalitică a SO_2, în vederea studiului variației gradului de transformare la echilibru funcție de compoziția masei de reacție, temperatură și presiune — utilizînd metoda coardei și forma implicită a modelului matematic al procesului la echilibru — este redată în figura 4.

bună concordanță cu cele indicate în literatură, valoarea criteriului de convergență diferă după modul de definire a intervalului. De asemenea, punctul de plecare în iterație (η_0) diferă după modul de definire a funcției $F_1(\eta)$ și a intervalului în care se găsește soluția

— pentru intervalul $[0, 1]$; $\begin{cases} \varepsilon = 10^{-4} \\ \eta_0 = 1 \text{ pentru } F_1(\eta) = \eta_c - \eta_a \\ \eta_0 = 0 \text{ pentru } F_1(\eta) = \eta_a - \eta_c \end{cases}$

— pentru intervalul $[\eta_{inf}, \eta_{sup}]$;

$$\begin{cases} \varepsilon = 10^{-1} \\ \eta_0 = \eta_{sup} \text{ pentru } F_1(\eta) = \eta_c - \eta_a \\ \eta_0 = \eta_{inf} \text{ pentru } F_1(\eta) = \eta_a - \eta_c \end{cases}$$

Concluzii

S-au analizat aspectele legate de folosirea metodei coardei pentru analiza pe calculator a desfășurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a SO_2. În acest sens s-au stabilit: valoarea criteriului de convergență ($\varepsilon = 10^{-1}$), punctul de plecare în aproximarea soluției;

$$\eta_0 = \eta_{sup} \quad \text{pentru } F_1(\eta) = \eta_c - \eta_a$$
$$\eta_0 = \eta_{inf} \quad \text{pentru } F_1(\eta) = \eta_a - \eta_c$$

precum și domeniile de utilizare a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru.

Tabelul 3

ECUAȚIILE DEPENDENȚEI DE TEMPERATURĂ A CONSTANTEI DE ECHILIBRU

Nr. ecuației	Forma ecuației scrisă pentru calculator
1	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812{,}3}{T} - 2{,}8254 \cdot \ln(T)/2{,}303 + 2{,}284 \cdot 10^{-3} T - 7{,}012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2{,}23\right)\right]$
2	$K_p = \exp\left[(2{,}303\left(\frac{4812{,}2}{T} - 2{,}8254 \cdot \ln(T)/2{,}303 + 2{,}284 \cdot 10^{-3} T - 7{,}012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2{,}23\right)\right]$
3	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812}{T} - 2{,}825 \cdot \lg(T) + 2{,}284 \cdot 10^{-3} T - 7{,}012 \cdot 10^{-7} T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-10} T^3 + 2{,}23\right)\right]$

S-a întocmit schema logică pentru rezolvarea modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru folosind metoda coardei și forma implicită a modelului matematic al procesului la echilibru.

Notații

$x^0_{SO_2}$, $x^d_{SO_2}$ — fracția molară a bioxidului de sulf, inițială și în urma diluării cu aer;

$x^0_{O_2}$, $x^d_{O_2}$ — fracția molară a oxigenului, inițială și în urma diluării cu aer;

K_p — constanta echilibrului termodinamic, $at^{-0.5}$

T, t — temperatura, K, respectiv °C;

P — presiunea, at;

Va — debitul de aer pentru diluarea gazelor sulfuroase, m^3N/h;

ε — criteriu de convergență;

η — gradul de transformare al bioxidului de sulf;

η^e — gradul de transformare al bioxidului de sulf la echilibru;

η^e_{ic}, η_{ic} — gradul de transformare al bioxidului de sulf calculat;

η^e_{ia}, η_{ia} — gradul de transformare al bioxidului de sulf admis;

η_i — valoarea gradului de transformare al bioxidului de sulf în punctul de plecare a iterației;

η_{inf}; η_{sup} — limita inferioară, respectiv superioară a domeniului în care se află soluția,

$$\eta_{inf} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - 0{,}5\, x^0_{SO_2}}{x^0_{O_2} - 0{,}5\, x^0_{SO_2}} \cdot \frac{1}{P}}};$$

$$\eta_{sup} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1}{x^0_{O_2} P}}}$$

$F'_1(\eta_i)$ — derivata de ordinul întîi a funcției $F_1(\eta)$ în raport cu η;

$F''_1(\eta_i)$ — derivata de ordinul doi a funcției $F_1(\eta)$ în raport cu η.

Bibliografie

1. BALASANIAN, I., CALISTRU, C., GRIGORIU, I., Rev. chim., 1976, 27, nr. 9, p. 763.
2. DORN, W. S., MCCRACKEN, D.D., Metode numerice cu programare în FORTRAN IV, Editura tehnică București, 1976, p. 13.
3. BALASANIAN, I., CALISTRU C., Buletinul Institutului politehnic din Iași, 1978, tom XXIV, fasc. 1—2, Secția II-a Chimie, p. 53.
4. SALVADORI, M. G., BARON M. L., Metode numerice în tehnică, Editura tehnică București, 1972, p. 13.
5. DANCEA I, Programarea calculatoarelor numerice pentru rezolvarea problemelor cu caracter tehnic și de cercetare științifică, Editura Dacia, Cluj, 1973, p. 46.
6. DÉMIDOVITCH B., MARON, I., Eléments de calcul numérique, Editions Mir, Moscou, 1973, p. 108.
7. SLINKO, M. G., BESKOV, V. S., Him. Prom., 1961, nr. 12, p. 826.

Intrat în redacție: 16. VI. 1980

LAURENȚIU FILIPESCU
MIRCEA MERCHEȘ
AURELIA MEGHEA
MIHAELA MOCIOI
IZIDOR COSTEA
LIGIA TODAN

Natura polimorfă a fazei solide separate la conversia azotatului de calciu

C.Z. 631.893:631.842.6

Datele experimentale au arătat că la faza de conversie a azotatului de calciu în tehnologia de fabricare a îngrășămintelor NPK prin procedeul nitric se separă un carbonat de calciu, care este un amestec din mai multe varietăți cristalografice ale acestuia, în principal calcit (stabil) și vaterit (metastabil). Raportul dintre varietăți stabile / varietăți metastabile depinde de temperatură, pH și concentrația impurităților (P_2O_5 și Mg^{2+}). Au fost discutate mecanismul stabilizării relative a fazei metastabile și condițiile care favorizează vitezele mari de transformare ale fazei solide.

Experimental data showed that the calcium carbonate product separated in the calcium nitrate conversion step of NPK fertilizers by nitric acid technology was a mixture of some crystallographic forms, mainly calcit (stable) and vaterite (metastable). The stable form / metastable form ratio depends on temperature, pH and impurities (P_2O_5 and Mg^{2+}) concentration. The mechanism of the relative metastable form stabilization and the conditions favouring solid phase high rate transformations have been discussed.

Экспериментальные данные показали что при стадии конверсии азотокислого кальция в технологии производства удобрении НПК посредством нитрического способа выделяется один углекислый кальций, который является смесью из более кристалографических форм этого, в главном кальцит (стабильный) и ватерит (метастабильный). Соотношение между стабильном сортом (темастабильные сорта зависят от температуры, pH и концентрации загрязнений (P_2O_5 и M_2^{2+}). Были обсуждены механизм относительной стабилизации метастабильной фазы и условия которые способствуют большой скорости превращения солидной фазы.

Deși cunoașterea sistemului $NH_4NO_3-CaCO_3-H_2O$ prezintă interes practic în operarea fazei de conversie a azotatului de calciu în tehnologia de fabricare a îngrășămintelor NPK, literatura oferă puține informații asupra proprietăților acestui sistem.

Din datele experimentale publicate rezultă următoarele particularități, semnificative din punct de vedere tehnologic, ale procesului de precipitare a carbonatului de calciu din soluții apoase diluate:

— Carbonatul de calciu se separă din soluțiile suprasaturate sub formă amorfă, care, ulterior se transformă în calcit, direct sau indirect, prin intermediul altor forme cristalografice instabile. Viteza de transformare a precipitatului inițial în forma stabilă depinde de temperatură, *p*H, concentrația reactanților, natura cosolutului și concentrația acestuia, natura microimpurităților și concentrația acestora [1—4]. Într-un proces tehnologic, separarea precipitatului de soluția mumă are loc la un anume moment al transformării fazei solide. Alegerea acestui moment are o importanță decisivă asupra: concentrației Ca^{2+} în soluția mumă, dimensiunii medii a particulelor separate și a filtrabilității și umidității reziduale ale precipitatului.

— Ionii Mg^{2+}, $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} se adsorb pe suprafața precipitatului inițial întîrziind în mod cert transformarea formelor metastabile în forma stabilă, calcitul [5—8]. În mediu ușor alcalin, ionii Mg^{2+} sînt înglobați în precipitatul amorf inițial. La concentrații mici, aceștia se desorb, trec în soluție și favorizează transformarea precipitatului în calcit. Dimpotrivă, ionii $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{-2} nu se mai desorb și blochează trecerea precipitatului inițial în calcit.

Trebuie precizat că particularitățile procesului de precipitare determinate pentru sisteme saline diluate, pot fi extinse numai calitativ asupra sistemului $CaCO_3-NH_4NO_3-H_2O$. În procesul propriu-zis de conversie a azotatului de calciu, precipitarea carbonatului de calciu are loc din soluții de azotat de amoniu cu concentrația de aproximativ 60% la 50—70°C, condiții în care natura transformărilor polimorfe ale carbonatului de calciu și rolul impurităților asupra acestora sînt incomplet caracterizate.

Dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, dr. ing. MIRCEA MERCHEȘ, dr. chim. AURELIA MEGHEA, ing. MIHAELA MOCIOI, ing. IZIDOR COSTEA și ing. LIGIA TODAN, Institutul politehnic, București, Facultatea de tehnologie chimică.

Cunoaşterea compoziţiei polimorfe a fazei solide şi a factorilor care modifică această compoziţie prezintă interes practic din următoarele puncte de vedere:

— Varietăţile metastabile ale carbonatului de calciu au o solubilitate mai mare decît calcitul şi prezenţa lor determină creşterea conţinutului de Ca^{2+} în soluţia mumă.

— Calcitul cristalizează în sistemul hexagonal, prezentînd cristale de formă regulată, egal dezvoltate pe toate axele. Varietăţile metastabile, aragonitul şi vateritul, formează aglomerări de cristale aciculare şi prezenţa lor micşorează considerabil filtrabilitatea precipitatului.

Studiul care face obiectul prezentei lucrări a abordat problema identificării naturii fazelor solide separate la precipitarea carbonatului de calciu din soluţii de azotat de amoniu cu concentraţia 60% şi a influenţei ionilor Mg^{2+}, $H_2PO_4^-$ şi HPO_4^{2-} asupra raportului dintre formele metastabile şi stabile după o perioadă de contactare a fazelor de ordinul zecilor de ore.

Partea experimentală

Studiul echilibrului lichid—solid a fost efectuat conform metodologiei prezentate în lucrările [9].

Probele au fost preparate prin precipitarea carbonatului de calciu la temperatura de 30 şi respectiv 60°C. Reactanţii, $Ca(NO_3)_2$ şi $(NH_4)_2CO_3$ sub formă de soluţii 0,5 mol/l în NH_4NO_3 60%, adaosurile Mg^{2+} [$Mg(NO_3)_2$], P_2O_5 [KH_2PO_4] sub formă de soluţie 4,55 g/l în soluţii NH_4NO_3 60% şi soluţia de NH_4NO_3 60% conţinînd 20 g/l amoniac liber au fost amestecate rapid la temperatura de lucru, totdeauna în ordinea azotat de calciu, adaosuri, carbonat de amoniu.

Un set paralel de probe a fost efectuat prin saturarea fazei lichide cu calcit.

În primul caz raportul $CaCO_3$/soluţie a fost cuprins între 1/40 şi 1/50, iar al doilea caz între 1/20 şi 1/25.

Timpul de contact dintre faze a fost cuprins între 70 şi 100 ore, perioadă suficient de lungă pentru atingerea unui grad avansat de transformare a fazei solide, necesar asigurării reproductibilităţii experimentale.

Faza lichidă separată prin filtrare a fost analizată prin metode chimice obişnuite, iar fazele solide au fost identificate prin metoda difracţiei de raze X, coroborată cu absorbţia în IR. După prepararea componenţilor cristalografici puri şi trasarea curbelor de etalonare pentru amestecuri cunoscute de componenţi puri s-a determinat semicantitativ compoziţia fazei solide precipitate în cursul experimentului propriu-zis.

Rezultate experimentale

Influenţa temperaturii şi a conţinutului de amoniac liber asupra compoziţiei fazei lichide este ilustrată de tabelele 1—4. Datele din tabelele 1 şi 3 au fost obţinute prin desuprasaturarea soluţiilor în care $CaCO_3$ a fost precipitat în urma reacţiei chimice:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NH_4NO_3 \quad (1)$$

Datele din tabelele 2 şi 4 au fost obţinute prin saturarea soluţiilor cu conţinut dat de amoniac cu calcit. Din setul de date prezentat în tabelele 1—4 pot fi desprinse următoarele proprietăţi ale sistemelor cercetate:

— în soluţii pure de NH_4NO_3 60% prezenţa amoniacului liber nu alterează structura cristalină a varietăţilor calcit şi aragonit precipitate. Forma stabilă este calcitul, provenit direct din precipitatul amorf iniţial sau prin transformarea lentă a aragonitului. Conţinutul de aragonit în probele solide precipitate este redus, sub 10 şi sub 5% la 30° şi respectiv 60°C. Pro-

Tabelul 1

SISTEMUL $Ca(NO_3)_2$—$(NH_4)_2CO_3$—[NH_4NO_3—NH_3—H_2O] LA 30°C

Nr. crt.	NH_3 liber în suspensia iniţială, g/l	Compoziţia fazei lichide		*p*H	Faza solidă
		Ca^{2+}, mol/l × 10^3	NH_3 echivalent, mol/l × 10^3		
1	19,30	0,77	1025,6	10,00	Calcit impurificat cu max. 10% aragonit. Conţinutul în aragonit mai mic în soluţii puternic alcaline
2	5,00	7,70	267,9	9,09	
3	2,50	9,15	175,4	8,80	
4	1,00	10,77	95,2	8,47	
5	0,25	10,77	54,7	8,16	
6	0	12,10	33,0	7,87	

Tabelul 2

SISTEMUL $CaCO_3$(CALCIT) —[NH_4NO_3—NH_3—H_2O] LA 30°C

Nr. crt.	NH_3 liber în suspensia iniţială, g/l	Compoziţia fazei lichide		*p*H	Faza solidă
		Ca^{2+} mol/l × 10^3	NH_3 echivalent, mol/l × 10^3		
1	5,00	3,30	279,2	9,01	Calcit impurificat cu max. 5% aragonit. Conţinutul de aragonit mai mic în soluţii puternic alcaline
2	2,50	3,20	141,5	8,71	
3	1,00	6,12	62,3	8,26	
4	0,25	9,40	27,8	7,52	
5	0	11,80	20,2	7,56	

Tabelul 3

SISTEMUL $Ca(NO_3)_2$—$(NH_4)_2CO_3$—[NH_4NO_3—NH_3—H_2O] LA 60°C

Nr. crt.	NH_3 liber în suspensia inițială, g/l	Compoziția fazei lichide		*p*H	Faza solidă
		Ca^{2+} mol/l × 10^3	NH_3 echivalent, mol/l × 10^3		
1	19,30	1,70	1021,8	10,00	Calcit impurificat cu max. 5% aragonit. Conținutul de aragonit mai mare în soluții puternic alcaline
2	5,00	9,62	256,6	8,97	
3	2,50	12,90	162,2	8,74	
4	1,00	15,00	97,2	8,49	
5	0,25	16,60	69,3	8,24	
6	0	19,15	31,6	7,87	

Tabelul 4

SISTEMUL $CaCO_3$ (CALCIT) —[NH_4NO_3—NH_3—H_2O] LA 60°C

Nr. crt.	NH_3 liber în suspensia inițială, g/l	Compoziția fazei solide		*p*H	Faza solidă
		Ca^{2+}, mol/l × 10^3	NH_3 echivalent, mol/l × 10^3		
1	5,00	10,90	269,8	9,03	Calcit impurificat cu max. 5% aragonit. Conținutul de aragonit mai mic în soluții puternic alcaline
2	2,50	19,22	122,6	8,64	
3	1,00	19,25	64,1	8,28	
4	0,25	26,12	38,6	7,43	
5	0	31,50	24,5	7,70	

babil conținutul de aragonit rezidual reprezintă o limită peste care procesul de transformare al fazei solide este extrem de lent. Totuși, cantități sensibile de aragonit s-au format și în probele saturate cu calcit. Deși calcitul utilizat conținea urme de aragonit, cantitatea finală din această ultimă varietate a crescut cu cîteva procente. Aceasta dovedește că această fază metastabilă este compatibilă cu fazele lichide și că procesul de saturare într-o primă etapă decurge cu formare de soluții suprasaturate și eliminarea suprasaturației pe faza metastabilă (aragonitul) existentă în cantități reduse.

— Conținutul de ioni calciu în soluție descrește proporțional cu ridicarea conținutului echivalent de amoniac liber, respectiv a *p*H-ului soluției.

— Creșterea temperaturii de la 30 la 60°C aproape dublează conținutul de ioni Ca^{2+} în soluția mumă, indiferent de conținutul de amoniac liber sau modul de preparare al fazei solide.

— La aceeași temperatură, conținutul de ioni Ca^{2+} în faza lichidă saturată cu calcit este mai mică la 30 și mai mare la 60°C decît în soluțiile mume rezultate în urma reacției (1), deși forma cristalografică a fazei solide este aceeași, iar diferențele în conținutul de aragonit sînt nesemnificative în raport cu mărimea efectului observat. Neconcordanțele de acest tip sînt atribuite, în general, metastabilității soluțiilor suprasaturate la temperatură joasă sau stărilor de tranziție ale fazei solide în cursul procesului de dizolvare a sărurilor cu solubilitate redusă [10].

Guyer și Schuetze [11] asociază fenomenul de creștere a solubilității $CaCO_3$ în funcție de concentrația NH_4NO_3 cu hidroliza ionului NH_4^+ după reacțiile:

$$CO_3^{2-} + NH_4^+ + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + NH_4OH \quad (2)$$

$$HCO_3^- + NH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 + NH_4OH \quad (3)$$

În complecșii fazali analizați, concentrația azotatului de amoniu fiind constantă, viteza și gradul de hidroliză al ionilor NH_4^+ sînt dependente de conținutul de amoniac echivalent respectiv de *p*H-ul soluției. La 30°C și conținut redus de amoniac liber viteza de hidroliză a ionilor NH_4^+ este mare și cele două solubilități sînt apropiate. La concentrații ridicate de amoniac liber, viteza de hidroliză este mică și probabil timpul de contact între faze este prea scurt pentru egalarea concentrației Ca^{2+} în soluțiile preparate prin cele două moduri de saturare. Lipsa constantelor de disociație a apei și de bazicitate a amoniacului, precum și a coeficienților de activitate a ionilor prezentați în soluția concentrată de azotat de amoniu nu permite verificarea rezultatelor cu relația lui Emschwiller și Charlot [12, 13].

Adaosurile de P_2O_5 și Mg^{2+} modifică puternic procesele de transformare ale fazei solide amorfe precipitate într-o etapă inițială. Astfel transformările $CaCO_3$ amorf → calcit și $CaCO_3$ amorf → aragonit → calcit, comune tuturor sistemelor apoase de săruri sînt blocate, procesul desfășurîndu-se după transformări de tipul $CaCO_3$ amorf → vaterit → calcit sau $CaCO_3$ amorf → vaterit → aragonit → calcit. Aceste ultime transformări sînt favorizate de creșterea conținutului de P_2O_5 și Mg^{2+} în azotatul de calciu supus precipitării și sînt mai lente la temperatură scăzută. Valoarea *p*H-ului, respectiv concentrația amoniacului liber nu influențează natura transformării de fază ci numai viteza acesteia (tabelele 5 și 6). Astfel compoziția amestecului de faze solide depinde atît de natura și concentrația adaosurilor, cît și de timpul de contactare a fazelor. Întrucît lucrarea nu cuprinde și un

Tabelul 5

SISTEMUL $Ca(NO_3)_2$—$(NH_4)_2CO_3$—[NH_4NO_3—NH_3—H_2O] ÎN PREZENȚA Mg^{2+} [$Mg(NO_3)_2$] ȘI P[KH_2PO_4] LA 30°C

Nr. crt.	NH_3 liber în suspensia inițială, g/l	Concentrația adaosurilor		Faza lichidă		Faza solidă
		Mg^{2+}, %	P, %	Ca^{2+} mol/l × $\times 10^3$	pH	
1	19,3	—	0,10	0,74	10,0	Calcit deformat 95% Aragonit < 5%
2	19,3	0,15	—	2,92	10,0	Calcit 90% Aragonit < 10%
3	19,3	0,15	0,10	4,34	10,0	Calcit 35% Vaterit 60% Aragonit < 5%
4	5,0	0,30	—	14,10	8,94	Calcit 95% Aragonit < 5%
5	5,0	—	0,30	13,10	9,00	Vaterit 90% Aragonit 10%
6	5,0	—	0,20	10,90	8,92	Calcit 20% Vaterit 70% Aragonit 10%
7	5,0	—	0,10	10,70	8,92	Calcit deformat 85% Vaterit 10% Aragonit < 5%
8	5,0	—	0,05	12,70	8,92	Calcit deformat 85% Vaterit 10% Aragonit < 5%
9	5,0	0,30	0,30	12,20	8,92	Calcit 45% Vaterit 45% Aragonit 10%
10	5,0	0,20	0,20	8,15	8,78	Calcit 75% Vaterit 15% Aragonit 10%
11	5,0	0,10	0,10	11,80	8,82	Calcit deformat 95% Aragonit < 5%
12	5,0	0,05	0,05	3,8	8,77	Calcit 95% Aragonit < 5%
13	0	—	0,10	15,55	7,87	Calcit 90% Vaterit 10%
14	0	0,15	—	11,75	7,91	Calcit 95% Aragonit < 5%
15	0	0,15	0,10	19,30	7,90	Calcit 90% Vaterit 10%

Tabelul 6

SISTEMUL $Ca(NO_3)_2$—$(NH_4)_2CO_3$—[NH_4NO_3—NH_3—H_2O] ÎN PREZENȚA Mg^{2+} [$Mg(NO_3)_2$ ȘI P[KH_2PO_4] LA 60°C

Nr. crt.	NH_3 liber în suspensia inițială, g/l	Concentrația adaosurilor		Faza lichidă		Faza solidă
		Mg^{2+} %	P, %	Ca^{2+} mol/l × $\times 10^3$	pH	
1	19,3	—	0,10	1,43	10,0	Calcit deformat 95% Aragonit < 5%
2	19,3	0,15	—	1,56	10,0	Calcit 95% Aragonit < 5%
3	19,3	0,15	0,10	1,90	10,0	Calcit 95% Aragonit < 5%
4	5,0	0,30	—	16,70	8,88	Calcit 90% Aragonit < 10%
5	5,0	—	0,30	7,45	8,94	Calcit deformat 90% Aragonit 10%
6	5,0	—	0,20	9,36	8,84	Calcit deformat 90% Aragonit 10%
7	5,0	—	0,10	11,20	8,86	Calcit deformat 90% Aragonit 10%
8	5,0	—	0,05	5,10	8,86	Calcit deformat 90% Aragonit 10%
9	5,0	0,30	0,30	17,40	8,88	Calcit 67% Vaterit 23% Aragonit <10%
10	5,0	0,20	0,20	13,7	8,77	Calcit 23% Vaterit 67% Aragonit <10%
11	5,0	0,10	0,10	13,5	8,73	Calcit deformat 90% Aragonit <10%
12	5,0	0,05	0,05	3,75	8,81	Calcit deformat 90% Aragonit <10%
13	0	—	0,1	20,10	7,85	Calcit deformat 95% Aragonit < 5%
14	0	0,15	—	20,65	7,82	Calcit 95% Aragonit < 5%
15	0	0,15	0,1	28,75	7,83	Calcit 95% Vaterit 5%

studiu cinetic, datele prezentate în tabelele 5 și 6 ilustrează numai natura transformărilor de fază și gradul de transformare după un interval de 70—100 ore de agitare a suspensiei. Pentru stabilirea unui mecanism probabil al transformărilor de fază implicate au fost efectuate serii de probe cu conținut variabil între 0,05 și 0,3% P respectiv P și Mg^{2+} la o concentrație a amoniacului liber de 5 g/l. Rezultatele sînt prezentate în tabelele 5 și 6, iar compoziția amestecului de faze solide este reprezentată grafic în figurile 1—4. La prepararea probelor s-a constatat că introducerea P_2O_5 respectiv a P_2O_5 și Mg^{2+} în azotatul de calciu este însoțită în momentul alcalinizării soluției, înainte de precipitarea carbonatului de calciu, de formarea unui precipitat amorf. În soluții neutre sau slab acide soluțiile au rămas limpezi, indiferent de cantitățile de adaosuri introduse. Analiza distribuției P_2O_5 și Mg^{2+} între faza lichidă și faza solidă a arătat că P_2O_5 se regăsește în faza solidă în proporții corespunzătoare cantităților introduse, iar Mg^{2+} apare în faza solidă numai dacă există o cantitate de P_2O_5 suficientă pentru legarea chimică a acestuia. În faza lichidă, concentrația P_2O_5 este variabilă în funcție de concentrația globală a suspensiei, probabil datorită gradului diferit de eliminare a suprasaturației combinațiilor sub care apare P_2O_5 în faza solidă, sau existenței mai multor combinații cu solubilități diferite. Însă, solubilitatea combinațiilor P_2O_5—Ca sau P_2O_5—Ca—Mg^{2+} este redusă ($\sim 10^{-5}$ mol/l) și nu afectează sensibil cantitățile precipitate alături de carbonatul de calciu. Concentrațiile extrem de mici din combinațiile P_2O_5 și Mg^{2+} în carbonatul de calciu fac imposibilă identificarea lor, însă efectul acestora asupra structurii carbonatului de calciu este major. La concentrații mici, P_2O_5 (0,05—0,1% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ sau 3 000 p.p.m. P_2O_5 în $CaCO_3$) nu influențează transformarea $CaCO_3$ amorf → calcit sau $CaCO_3$ amorf → aragonit → calcit, însă rețeaua cristalină a calcitului, care formează

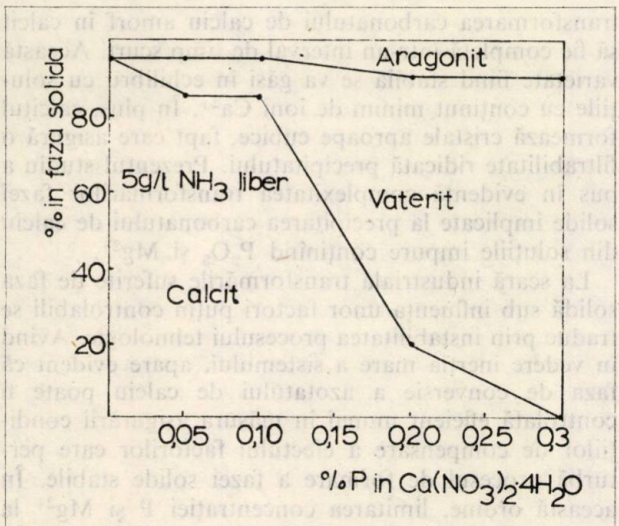


Fig. 1. Compoziția amestecului de faze solide la 30°C Adaos de P sub formă de KH_2PO_4 în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

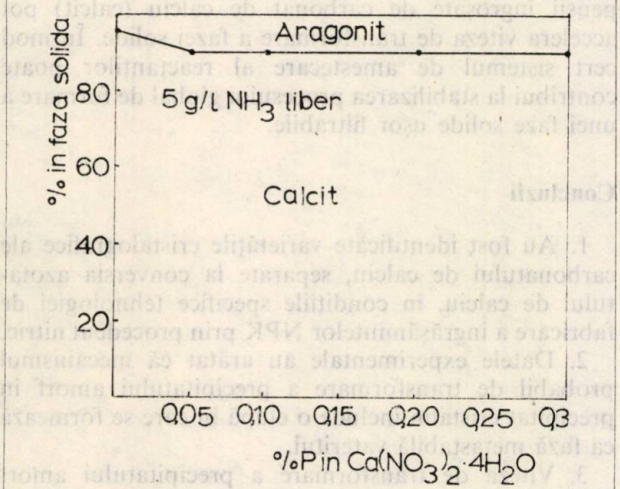


Fig. 2. Compoziția amestecului de faze solide la 60°C Adaos de P sub formă de KH_2PO_4 în $Ca(N_3O)_2 \cdot 4H_2O$

90—95% din masa precipitată este puternic deformată. La concentrații mai mari ale P_2O_5, $CaCO_3$ amorf trece în vaterit și apoi în calcit. La 30°C (fig. 1) transformarea este foarte lentă, iar cantități de P_2O_5 mai mari de 15 000 p.p.m. în carbonatul de calciu stabilizează vateritul pentru o perioadă de timp mai îndelungată decît cea testată. La 60°C transformarea formelor metastabile în calcit este rapidă și masa precipitatului este formată din calcit cu rețeaua cristalină deformată, impurificat cu 5—10% aragonit (fig. 2).

Adaosurile de Mg^{2+} alături de P_2O_5 favorizează transformarea $CaCO_3$ amorf → vaterit → calcit într-o măsură mai mare decît adaosurile simple de P_2O_5 (fig. 3). Mai mult, vateritul apare relativ stabilizat și la 60°C (fig. 4). În absența P_2O_5 adaosurile de Mg^{2+} nu afectează transformările polimorfe ale $CaCO_3$ amorf și faza solidă este totdeauna calcit impurificat cu 5—10% aragonit. Cantitățile de ioni Mg^{2+} introduse sînt mult mai mici decît cele indicate de M ö l l e r și R a j o g o p a l a n [6] pentru a induce precipitatului structura aragonitului.

Observațiile prezentate sînt valabile și la concentrații mai ridicate sau mai scăzute ale amoniacului liber în soluția de azotat de amoniu.

Adsorbția combinațiilor conținînd P_2O_5 în prezența sau în absența ionilor Mg^{2+} și modificarea structurii cristaline, precum și desorbția ionilor Mg^{2+} (în absența P_2O_5) confirmă datele din literatură, însă caracteristică sistemului cercetat este separarea vateritului ca formă intermediară metastabilă a transformării de fază. În alte sisteme saline [1] transformarea metastabil → stabil are loc prin intermediul aragonitului.

Mecanismul prin care are loc stabilizarea relativă a vateritului nu este un proces de suprafață sau numai un proces de suprafață. În sisteme diluate în care P_2O_5 respectiv Mg^{2+} și P_2O_5 nu precipită înaintea formării carbonatului de calciu amorf, acțiunea combinațiilor existente se manifestă la nivelul procesului de nucleație a fazelor solide blocînd sau favorizînd creșterea nucleelor unei anume varietăți cristalo-

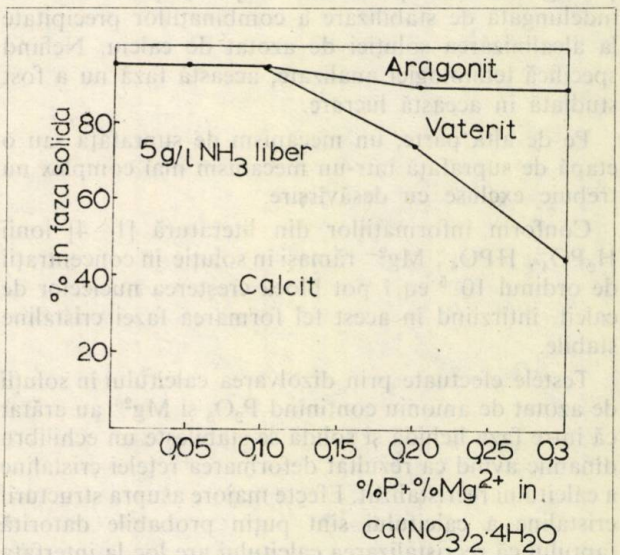


Fig. 3. Compoziția amestecului de faze solide la 30°C Adaos de P sub formă de KH_2PO_4 și de Mg^{2+} sub formă de $Mg(NO_3)_2$ în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

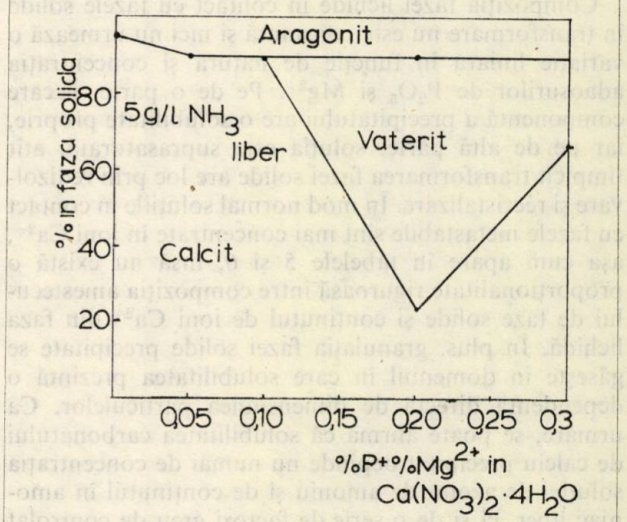


Fig. 4. Compoziția amestecului de faze solide la 60°C Adaos de P sub formă de KH_2PO_4 și de Mg^{2+} sub formă de $Mg(NO_3)_2$.

grafice (chiar metastabile) în detrimentul celorlalte. În cazul cercetat, concentrațiile P_2O_5, respectiv P_2O_5 și Mg^{2+} sînt superioare produselor de solubilitate ale combinațiilor probabile ($CaHPO_4$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $MgNH_4PO_4$ etc.). Aceste combinații formează precipitate amorfe care adsorbite pe suprafața $CaCO_3$ amorf împiedică ordonarea în structura stabilă a calcitului. Așa cum se observă în figura 4 efectul maxim apare la concentrațiile 0,2% P + 0,2% Mg^{2+}. La concentrații mai mari, probabil, combinațiile conținînd P_2O_5 sau P_2O_5 și Mg^{2+} sînt bine cristalizate și nu mai sînt înglobate în rețeaua metastabilă a carbonatului de calciu precipitat, și, ca urmare transformarea vateritului în calcit este accelerată.

Alcalinizarea soluției și precipitarea combinațiilor conținînd P_2O_5 și P_2O_5 și Mg^{2+} a avut loc rapid înaintea precipitării carbonatului de calciu. Din punctul de vedere al cineticii transformărilor de fază, ar fi interesant de studiat efectul P_2O_5 respectiv P_2O_5 și Mg^{2+} asupra procesului după o perioadă mai îndelungată de stabilizare a combinațiilor precipitate la alcalinizarea soluției de azotat de calciu. Nefiind specifică tehnologiei analizate, această fază nu a fost studiată în această lucrare.

Pe de altă parte, un mecanism de suprafață sau o etapă de suprafață într-un mecanism mai complex nu trebuie excluse cu desăvîrșire.

Conform informațiilor din literatură [1—4] ionii $H_2PO_4^-$, HPO_4, Mg^{2+} rămași în soluție în concentrații de ordinul 10^{-5} eq/l pot bloca creșterea nucleelor de calcit, întîrziind în acest fel formarea fazei cristaline stabile.

Testele efectuate prin dizolvarea calcitului în soluții de azotat de amoniu conținînd P_2O_5 și Mg^{2+} au arătat că între faza lichidă și solidă se stabilește un echilibru dinamic avînd ca rezultat deformarea rețelei cristaline a calcitului recristalizat. Efecte majore asupra structurii cristaline a calcitului sînt puțin probabile datorită faptului că recristalizarea calcitului are loc la interfața solid (combinații conținînd P_2O_5 și Mg^{2+}) — lichid și nu prin înglobarea solidului în structura amorfă a carbonatului de calciu precipitat inițial.

Compoziția fazei lichide în contact cu fazele solide în transformare nu este constantă și nici nu urmează o variație liniară în funcție de natura și concentrația adaosurilor de P_2O_5 și Mg^{2+}. Pe de o parte, fiecare componentă a precipitatului are o solubilitate proprie, iar pe de altă parte, soluția este suprasaturată, atît timp cît transformarea fazei solide are loc prin redizolvare și recristalizare. În mod normal soluțiile în contact cu fazele metastabile sînt mai concentrate în ioni Ca^{2+}, așa cum apare în tabelele 5 și 6, însă nu există o proporționalitate riguroasă între compoziția amestecului de faze solide și conținutul de ioni Ca^{2+} din faza lichidă. În plus, granulația fazei solide precipitate se găsește în domeniul în care solubilitatea prezintă o dependență directă de dimensiunea particulelor. Ca urmare, se poate afirma că solubilitatea carbonatului de calciu precipitat depinde nu numai de concentrația soluției de azotat de amoniu și de conținutul în amoniac liber, ci și de o serie de factori greu de controlat într-un proces industrial.

Din punctul de vedere al aplicării tehnologiei de conversie a azotatului de calciu este important ca transformarea carbonatului de calciu amorf în calcit să fie completă într-un interval de timp scurt. Această varietate fiind stabilă se va găsi în echilibru cu soluțiile cu conținut minim de ioni Ca^{2+}. În plus, calcitul formează cristale aproape cubice, fapt care asigură o filtrabilitate ridicată precipitatului. Prezentul studiu a pus în evidență complexitatea transformărilor fazei solide implicate la precipitarea carbonatului de calciu din soluțiile impure conținînd P_2O_5 și Mg^{2+}.

La scară industrială transformările suferite de faza solidă sub influența unor factori puțin controlabili se traduc prin instabilitatea procesului tehnologic. Avînd în vedere inerția mare a sistemului, apare evident că faza de conversie a azotatului de calciu poate fi controlată eficient numai în măsura asigurării condițiilor de compensare a efectului factorilor care perturbă procesul de formare a fazei solide stabile. În această ordine, limitarea concentrației P și Mg^{2+} la valori sub 0,1% în topitura de azotat de calciu, diluarea și neutralizarea topiturii înainte de conversie, precum și recircularea în zona de reacție a unei suspensii îngroșate de carbonat de calciu (calcit) pot accelera viteza de transformare a fazei solide. În mod cert sistemul de amestecare al reactanților poate contribui la stabilizarea procesului global de formare a unei faze solide ușor filtrabile.

Concluzii

1. Au fost identificate varietățile cristalografice ale carbonatului de calciu, separate la conversia azotatului de calciu, în condițiile specifice tehnologiei de fabricare a îngrășămintelor NPK prin procedeul nitric.

2. Datele experimentale au arătat că mecanismul probabil de transformare a precipitatului amorf în precipitat cristalin include o etapă în care se formează ca fază metastabilă vateritul.

3. Viteza de transformare a precipitatului amorf depinde de temperatură, *p*H, natura și concentrația impurităților (în principal P_2O_5 și Mg^{2+}). Stabilizarea relativă a fazelor metastabile are loc printr-un mecanism de înglobare a impurităților în structura cristalină a carbonatului de calciu, combinat cu un mecanism de suprafață.

4. A fost formulat un set de informații privind stabilizarea regimului de funcționare a reactorului industrial de conversie a azotatului de calciu.

Bibliografie

1. DEDEK, J., Le carbonate de chaux, Lib. Univ. Louvain, 1966.
2. WRAY, J. L., DANIELS, F., J. Am. Chem. Soc. 79, 1957, p. 2031.
3. FAIVRE, R., WALLSEYS, R., C.R. Acad. Sci. Paris, 231, 1950, p. 285.
4. GRIOU, A., ROQUES, H., C.R. Acad. Sci. Paris, 268 D, 1969, p. 1244.
5. BISCHOFF, J. L., FYFE, W. S., Amer. J. Sci. 266, 1968, p. 65.
6. MÖLLER, P., RAJOGOPALAN, G., Z. Physik. Chem. 94, 1975, p. 277.
7. RAISTRICK, B., Discuss. Faraday Soc. 5, 1949, p. 234.
8. MIURA, M., NAONO, M., OTAVI, S., Kogyo Kagaki, Zasshi 66, 1963, p. 97 (C.A. 60, 1964, 3561).
9. FILIPESCU, L., PINCOVSCHI, E. Bul. Inst. Polit. Buc., Seria Chimie-Metalurgie 15(1) 1978, p. 45; 15(4), 1978, p. 55 și 16(1) 1979, p. 49.
10. POWER, W. H., FABUSS, B. M., SATERFIELD, C. N., J. Chem. Eng. Data 9, 1964, p. 437.
11. GUYER, A., SCHUETZE, H. J. R., Helv. Chim. Acta, 16, 1933, p. 904.
12. EMSCHWILLER, G., CHARLOT, G., Bull. Soc. Chim. Fr. 6, 1939, p. 1088.
13. EMSCHWILLER, G., CHARLOT, G., C. R. Acad. Sci. Paris, 206, 1938, p. 1115.

Intrat în redacție: 12. VII. 1980

* * *

MARINELA MAN
LUCICA TUDOR
ARIADNA NECIU
PAUL NICULA

Aspecte privind reducerea aglomerabilității îngrășămintelor

C.Z. 631.893

Tendința îngrășămintelor de a absorbi apă și a se aglomera, cu implicații tehnice și economice negative, constituie o dificultate majoră în fabricare dar mai ales la depozitarea, manipularea și utilizarea acestora.
Ținînd seama de cele două ipoteze privind mecanismul de aglomerare și de factorii care influențează, s-au studiat la fază laborator efectul antiaglomerat a unor produse anorganice și organice utilizînd îngrășăminte complexe de tip fosfați de amoniu.
Cele mai bune rezultate s-au verificat la fază industrială stabilindu-se varianta optimă ce a fost propusă pentru aplicare curentă.

The tendency of the fertilizers to absorb water and to agglomerate has negative technical and economical implications and is a major difficulty in their manufacturing and especially during the storage, handling and utilization. Taking into account the two hypotheses on the agglomeration mechanism and the influencing factors, it was studied at a laboratory stage the antiagglomerant effect of some organic and inorganic products using complex fertilizers of an ammonium phosphate type. The best results were checked at a commercial scale establishing the optimal alternative which was proposed for current application.

Стремление удобрений поглощать воду и скопляться которое связанно с техническими и экономическими отрицательными последствиями, создаёт главную трудность в производстве но в особенности при хранении, манипуляци и ихиспользований.
Учитывая эти два предположения касаясь механизма нагромождения и факторов вляющих его, были изучены на пилотной установке антиаггломерационные эффекты некоторых анорганических и органических продуктов используя комплексные удобрения типа фосфатов аммония.
Самые хорошие результаты были проверены на промышленной установке, устанавливая наилучший вариант который был предложен для текучего применения.

Caracterul sezonier al utilizării îngrășămintelor, în contrast cu fabricarea lor continuă, impune depozitarea acestora în condiții care să nu le afecteze calitățile fizice cum ar fi: aglomerabilitatea, higroscopicitatea, rezistență mecanică, stabilitatea termică, capacitatea de împrăștiere.

Tendința îngrășămintelor de a absorbi apă și a se aglomera cu implicații negative tehnice și economice, constituie o dificultate majoră în fabricarea, dar mai ales la depozitarea acestora.

Literatura de specialitate arată că pe plan mondial [1—8] există o preocupare permanentă de a îmbunătăți proprietățile fizice ale îngrășămintelor, inclusiv de a reduce aglomerabilitatea, concretizată într-un număr mare de metode, unele aplicate la scară industrială cu rezultate bune.

Dr. ing. MARINELA MAN, ing. LUCICA TUDOR, ing. ARIADNA NECIU și ing. PAUL NICULA, ICECHIM-București.

Considerente teoretice

În ceea ce privește mecanismul de aglomerare au fost emise mai multe ipoteze, două dintre acestea fiind puse în evidență pe cale practică și anume: teoria punților cristaline și respectiv a aderenței capilare.

Conform celei dintîi, la contactul dintre granule se formează legături solide cristaline ca urmare a unor procese ciclice de dizolvare — recristalizare care au loc la suprafață, datorată variațiilor de temperatură sau presiune în timpul depozitării acestora.

În cazul îngrășămintelor complexe, compoziția punților cristaline depinde de natura componenților ce intră în constituția produselor respective [1—2].

Prin metode optice și analize cristalografice cu raze X s-a pus în evidență prezența în aceste legături dintre granule a sărurilor mixte de tipul $n NH_4NO_3 \cdot p KNO_3$ sau a soluțiilor lor solide, a unor combinații de potasiu și amoniu ca de exemplu: $(K, NH_4)_2 SO_4 \cdot$

·$CaSO_4$·H_2O, precum și a cristalelor mixte ce includ KNO_3 și NH_4Cl[9].

Cea de a doua ipoteză atribuie aglomerarea îngrășămintelor aderenței capilare [10] și a fost demonstrată practic prin măsurători ale forței necesare ruperii legăturilor dintre două granule. Rezultatele obținute au corespuns valorilor calculate teoretic presupunînd că suprafața de contact dintre granule este o rezultantă a deformărilor elastice și plastice ale acestora. Forța de coeziune datorată aderenței capilare se poate calcula cu ajutorul următoarei expresii, și anume:

$$P = \frac{2 \cdot \gamma \cos \theta}{r}$$

în care:

r este raza meniscului;
γ — tensiunea superficială a lichidului;
θ — unghiul de contact între lichid și solid.

Factori care influențează aglomerarea.

Umiditatea atmosferică

Diversele substanțe se aglomerează datorită unor cauze multiple, dintre acestea umiditatea fiind unul din factorii principali.

Se știe că produsele solubile în apă, deci și majoritatea îngrășămintelor, absorb cantități variabile de apă, ce depind de umiditatea relativă critică corespunzătoare fiecărui produs. O mare parte din aceste cristale se dizolvă în această apă formînd, pe fiecare particulă în parte, un film de soluție saturată. Din această soluție, care se concentrează fie prin capilaritate fie ca urmare a unor scăderi de temperatură ori/și presiune, recristalizează o parte din săruri formînd astfel, punți de legătură.

Higroscopicitatea depinde de valoarea umidității relative la echilibru, cunoscută sub numele de umiditate relativă critică (CRH). Această valoare este mai mare în cazul sărurilor pure decît pentru amestecurile binare și scade pe măsură ce numărul componenților crește situîndu-se sub valoarea fiecăruia dintre aceștia [11—12] așa cum rezultă din figura 1.

Umiditatea îngrășămîntului

Uscarea îngrășămîntului nu asigură o eliminare uniformă a apei, întotdeauna existînd un gradient de umiditate între centrul și suprafața granulei.

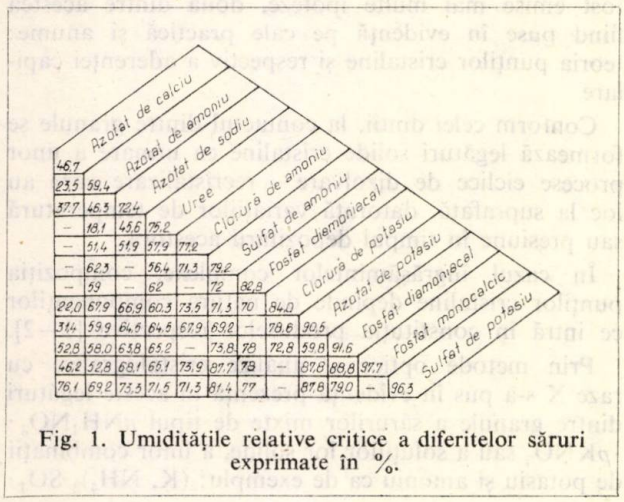


Fig. 1. Umiditățile relative critice a diferitelor săruri exprimate în %.

Ca urmare apa va difuza treptat din interior cu o viteză determinată de gradientul de umiditate, la rîndul său dependent de sistemul de uscare, porozitatea materialului și natura sărurilor componente ale îngrășămîntului. Aceasta, în migrarea sa spre exterior, va dizolva o parte din săruri, formînd soluții saturate pe suprafața granulelor, ce favorizează apoi apariția legăturilor cristaline și adeziunea capilară.

De aici rezultă că umiditatea liberă este cauza principală a aglomerării, deoarece în absența acesteia nu se pot forma soluții saturate.

Valoarea maximă stabilită pentru fiecare îngrășămînt depinde de higroscopicitatea componenților principali ai acestuia [12].

Compoziția chimică

Este cunoscut că unii componenți ai îngrășămintelor, precum și anumite impurități metalice provenite din acidul fosforic, influențează aglomerarea îngrășămintelor.

Astfel unii compuși cu azot, prezenți în mod curent în îngrășămintele complexe, contribuie la aglomerarea îngrășămintelor ca urmare a higroscopicității lor mărite, în timp ce anumite impurități metalice acționează ca inhibitori. Analizele cristalografice cu raze X au pus în evidență o serie de compuși, peste 50 la număr în îngrășămintele obișnuite, care pot contribui la prinderea în masă.

O parte dintre acestea se formează în procesul de fabricație, ca urmare a reacțiilor ionice de dublu schimb ce au loc între diferiți componenți [13] ca, de exemplu:

$$KCl + NH_4NO_3 \longrightarrow KNO_3 + NH_4Cl$$

$$xKCl + y(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow [K_x(NH_4)_{2y-x}](SO_4)_y + xNH_4Cl.$$

Temperatura de depozitare

Odată cu creșterea temperaturii crește și viteza reacțiilor chimice ce concură la aglomerare. De asemenea aceasta influențează și umiditatea relativă critică a îngrășămintelor.

Presiunea de depozitare

Presiunea creată prin propria greutate a îngrășămintelor depozitate în vrac sau saci, produce o deformare a granulelor mărind suprafața de contact dintre acestea, ajutînd la formarea dar mai ales la consolidarea punților cristaline.

Presiunea influențează și compoziția soluțiilor saturate ce iau naștere la suprafața granulelor.

Metode de reducere a aglomerabilității

Depozitarea în bune condițiuni a îngrășămintelor, impune ținînd seama de factorii care contribuie la aglomerarea lor, găsirea unor mijloace de a reduce acest mare inconvenient.

În ordinea succesivă a procesului de fabricație, acestea sînt: granularea, uscarea, răcirea, acoperirea, condiționarea depozitelor.

În cele mai multe cazuri primele trei operații nu rezolvă problema prinderii în masă a îngrășămintelor, fiind necesară și o operație suplimentară numită în mod mai general condiționarea îngrășămintelor.

Se cunosc mai multe căi de reducere a aglomerabilității, ce diferă de la un îngrășământ la altul, unele aplicate la scară industrială cu rezultate bune.

Dintre acestea, cele mai importante pot fi grupate astfel:

— introducerea în îngrășământul topit a unor aditivi anorganici sau organici;

— acoperirea granulelor cu substanțe inerte sau active, din această a doua grupă făcînd parte agenții activi de suprafață precum și o serie de produse organice insolubile.

Utilizarea aditivilor

Una din primele metode de reducere a aglomerabilității îngrășămintelor, îndeosebi a azotatului de amoniu, o constituie introducerea în topitură a unor produse anorganice sau organice ce modifică structura cristalină a sărurilor sau temperatura de transformare a fazelor cristaline. În acest scop sînt preferate săruri solubile ce formează cu apa din topitură cristalohidrați, ca de exemplu: azotați, sulfați, cloruri, fosfați, carbonați ai metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase sau de amoniu.

De asemenea s-a constatat că anumite produse organice cum ar fi: coloranții, agenți activi de suprafață, modifică forma și mărimea cristalelor unor săruri, în mod special a azotatului de amoniu.

Opus principiilor menționate, unele produse anorganice insolubile inactive față de componenții îngrășămintelor, acționează ca agenți de nucleizare, reducînd aglomerarea cu creșterea rezistenței mecanice a granulelor.

Agenți de pudrare inerți

Antiaglomeranții inerți, de obicei produse anorganice insolubile, sub formă de pudră fin măcinată, cu suprafața specifică mare, acoperă fiecare granulă, formînd un film inert ce reduce sau elimină complet contractul între granule. Totodată antiaglomeranții inerți absorb cantități apreciabile de soluții saturate, reducînd astfel forțele capilare, deci și aglomerabilitatea cauzată de acestea.

Dintre caracteristicile fizice cele mai importante care determină calitățile antiaglomerante se menționează [14—15]:

— granulometria: eficiența crește cu finețea materialului;

— forma și structura cristalină: produsele lamelare (argila) sau amorfe (silicea, creta) dau rezultate mai bune deoarece absorb mai bine umiditatea superficială a granulelor și în consecință aderă mai bine;

— suprafața specifică: acest criteriu reprezintă suma celorlalte două, structura cristalină și granulometria.

Dintre antiaglomeranții inerți cei mai des folosiți sînt: caolinul, silicea precipitată, atapulgitul, kieselgurul, bentonitul, sulfatul de calciu, fosfați naturali măcinați fin, etc.

Utilizarea antiaglomeranților activi

Antiaglomeranții activi sînt produse organice, ce înlătură în mare parte dezavantajele agenților de pudrare inactivi, deoarece se folosesc în cantitate relativ mică — deci nu diluează îngrășământul — și sub formă de soluție ceea ce le conferă o aderență bună.

Dintre antiaglomeranții organici, agenții activi de suprafață sînt folosiți cel mai des, rezultatele cele mai bune obținîndu-se cu produsele hidrofile. Spre deosebire de substanțele hidrofobe, care se solidifică instantaneu la contactul cu granulele reci, cele hidrofile difuzează în învelișul acestora format din soluție saturată de săruri, acoperindu-le complet, modificînd astfel structura cristalină a suprafețelor.

Agenții activi de suprafață anionici îndeosebi alchilaril-sulfonații, ca de exemplu: dodecilbenzen sulfonatul de sodiu (Sulfapol), metilnaftalensulfonatul de sodiu (Petro Ag) sînt produsele cele mai des utilizate.

Dintre agenții cationi activi, aminele cu radicali alifatici mari C_{8-22} se impun din ce în ce mai mult, în principal datorită capacității de acoperire mari și durabile.

Acestea constituie componenții de bază a majorității amestecurilor antiaglomerante folosite în prezent cu rezultate bune.

Aminele grase elimină atît aglomerarea prin punți cristaline, cît și cea prin aderență capilară. În primul caz acestea reduc energia la interfață a cristalelor, ceea ce duce la inhibarea nucleației și la modificarea creșterii cristalelor. De asemenea au proprietatea de a face suprafețele hidrofilice protejînd granulele față de umiditatea atmosferică.

În cel de al doilea caz aminele grase cresc unghiul de contact și micșorează tensiunea superficială a soluției.

Acoperirea cu polimeri organici

În această grupă intră produsele organice care nu au acțiune surfactantă, dar care pot forma pe suprafața granulei o peliculă adezivă rezistentă la umiditate, care conferă și o solubilizare lentă. Dintre acestea se menționează: parafina, poliolefinele, alcooli polivinilici, polimeri de condensare ca rășini ureoformaldehidice, melaminoformaldehidice, polietilen oxid, polipropilenoxid, clorsilani, copolimeri ai acidului maleic, vinilsulfonic, etc.

Utilizarea amestecurilor de substanțe antiaglomerante

Din cele arătate rezultă că atît antiaglomeranții inerți cît și cei activi prezintă și avantaje și dezavantaje. Primii, deși au putere de acoperire mare, nu au acțiune lubrefiantă, dar ca inconvenient principal au o adezivitate redusă. Ceilalți deși aderă bine și au acțiune lubrefiantă, au însă putere de acoperire mică.

Întrucît aceste clase de antiaglomeranți prezintă proprietăți care se completează reciproc, s-a trecut la utilizarea acestora în amestecuri, ceea ce a dus la obținerea celor mai bune rezultate și în consecință se aplică, în ultimul timp, cel mai mult.

După modul de aplicare a acestor amestecuri, se disting două grupe şi anume:

— agentul activ sub formă de soluţie, sau un amestec din acestea, se aplică prin pulverizare, după care se pudrează cu un antiaglomerant inert anorganic;

— cei doi antiaglomeranţi — organic şi anorganic — de exemplu amină grasă şi/sau caolin, silice coloidală, kieselgur, se amestecă intim în prealabil, după care se aplică pe granule prin pudrare.

În concluzie se poate spune că pe plan mondial se fac eforturi susţinute pentru găsirea unor metode simple şi eficiente de condiţionare, care să utilizeze antiaglomeranţi ce corespund condiţiilor cerute acestora.

Lucrări experimentale

Cercetările întreprinse au urmărit stabilirea unei metode eficace de condiţionare a îngrăşămintelor complexe N:P 23:23 şi N:P:K 13:26:13 de tip fosfaţi de amoniu, cu conţinut ridicat de azotat de amoniu utilizînd diferite produse antiaglomerante existente în ţară.

Dintre antiaglomeranţii inerţi anorganici s-au avut în vedere următoarele produse: vicamit, dolomită, silice coloidală deşeu de la absorbţia gazelor cu fluor, carbonat de calciu precipitat, subprodus în industria sodei calcinate, fosfogips, caolin, bentonit, etc., a căror spectre granulometrice au fost cuprinse între 1 şi 50 μ cu excepţia fosfogipsului şi diatomitei care au ajuns la 10—120 μ.

La alegerea antiaglomeranţilor organici s-a avut în vedere în primul rînd accesibilitatea şi preţul de cost, selectîndu-se următoarele produse: alchilarilsulfonat de sodiu (AASNa), paraizooctilfenol etoxilat (IOFE), acvafil (produsul de condensare al acidului naftalinsulfonic cu butanol), dispersil (produsul de condensare al acidului naftalinsulfonic cu formaldehidă), uree soluţie, precum şi un produs de import Noramox S_{11} (produs de condensare a aminelor grase cu 11 molecule de oxid de etilenă).

Condiţionarea s-a realizat discontinuu, pe un granulator taler de laborator aplicînd ambele metode menţionate, posibile atunci cînd se folosesc antiaglomeranţi inerţi şi activi.

Pentru a stabili cantitatea de agent de pudrare neaderat, s-a aplicat o metodă descrisă în literatură [16]. Aceasta constă în cernerea pe sita de 0,25 mm timp de 30 s, cu 100—120 vibraţii/min., a granulelor condiţionate împreună cu materialul neaderat.

Materialul trecut prin sită, raportat la cantitatea iniţială de agent de condiţionare, dă indicaţii cantitative asupra aderenţei fiecărui produs.

Testele de aglomerare s-au executat atît după metoda Stamicarbon (16, testul pîrghiei) cît şi după metoda Auby (17, presare în cilindrii).

Materialul aglomerat s-a cîntărit după care, cu ajutorul unei prese hidraulice cu piston, s-a măsurat forţa necesară ruperii epruvetei.

Rezultate experimentale

S-au încercat diferite moduri de aplicare consecutivă a agenţilor de condiţionare.

Indiferent de substanţele folosite, s-a constatat că mai întîi este necesar să se aplice antiaglomerantul organic prin stropire şi apoi granulele să se pudreze cu inertul anorganic.

De asemenea s-a constatat că temperatura este un parametru important care controlează condiţionarea, în special aderenţa materialului solid. Astfel s-a stabilit că aceasta nu trebuie să depăşească 35—38°C, peste aceste valori inertul anorganic aderă greu şi în cantitate insuficientă ca să asigure o acoperire uniformă şi completă.

Tabelul 1

AGLOMERAREA ÎNGRĂŞĂMÎNTULUI 23—23—0 CONDIŢIONAT CU DIFERIŢI ANTIAGLOMERANŢI.

Nr. crt.	Mod condiţionare: agent organic	cant. %	agent pudrare	%	Forţa de compresiune: 0,5 kg/cm² mat. aglom. %	0,5 kg/cm² forţa rupere, kg/cm²	1 kg/cm² mat. aglom. %	1 kg/cm² forţa rupere, kg/cm²
1	AASNa	0,5	vicamit	3	1	—	5	0,061
2	AASNa	0,6	silice	2,5	0,5	—	3,4	0,051
3	AASNa	0,8	fosfogips	4	5,3	0,25	11,3	0,82
4	AASNa	0,3	caolin coloidal	2	—	—	—	—
5	AASNa	0,3	caolin	3	1,2	foarte friabil	2,3	friabil
6	IOFE	0,5	vicamit	3	—	—	4,1	0,045
7	IOFE	0,6	silice	3	—	—	3,8	0,06
8	IOFE	0,8	fosfogips	3,5	3,1	0,15	8,7	0,75
9	IOFE	0,3	caolin coloidal	2	—	—	—	—
10	IOFE	0,3	caolin	3	—	—	2,1	0,04
11	IOFE	0,3	diatomită	3	1,1	friabil	3,4	0,071
12	Noramox	0,5	silice	2	—	—	1,2	f. friabil
13	Noramox	0,5	vicamit	2	—	—	0,8	f. friabil
14	Noramox	0,3	caolin coloidal	2	—	—	—	—
15	Noramox	0,3	caolin	2	—	—	0,1	f. friabil
16	Noramox	0,3	diatomit	2	0,5	friabil	2,2	0,056
17	Noramox	0,3	fosfogips	3	1,2	friabil	3,5	0,035

Tabelul 2

COMPORTAREA LA DEPOZITARE A SORTULUI 13—26—13 CONDIȚIONAT

Modul de condiționare	Nr. sacului	% bulgări peste 4 mm		Gradul de aglomerare	
		0 lună	3 luni	9 luni	12 luni
Martor	10	FUA	UA	1,5UA	14/UA
	11	FUA	UA	15,6/UA	A
	12	I/UA	15/UA	20/UA	50/A
Varianta 1	10	FUA	UA	UA	UA
	11	FUA	UA	9,4/UA	UA
	12	FUA	3,8/UA	11,7/UA	UA
Varianta 2	10	NA	NA	NA	NA
	11	NA	NA	NA	NA
	12	NA	NA	NA	NA
Varianta 3	10	NA	NA	NA	NA
	11	NA	NA	NA	NA
	12	NA	NA	NA	NA
Varianta 4	10	FUA	FUA	FUA	UA
	11	FUA	FUA	FUA	UA
	12	1/FUA	1,5/FUA	3/FUA	5/UA

NA = neaglomerat — curgere liberă
FUA = foarte ușor aglomerat — prin manipulare bulgării s-au desprins
UA = ușor aglomerat — bulgării formați s-au desprins prin cernere
A = aglomerat
PA = puternic aglomerat.

În tabelul 1 sînt înscrise datele privind aglomerarea îngrășămîntului 23—23—0 condiționat cu diferiți antiaglomeranți.

Se constată că în general antiaglomeranții organici s-au comportat asemănător, influența acestora nefiind semnificativă. În schimb dintre agenții de pudrare, diatomita dar mai ales fosfogipsul au avut o acțiune antiaglomerantă redusă.

Ținînd seamă de rezultatele obținute în laborator precum și de ușurința în aplicare, în instalația industrială s-a verificat metoda de stropire cu o soluție conținînd o substanță organică și pudrare cu inert anorganic, îngrășămîntul complex fiind sortul 13—26—13.

S-au experimentat patru variante și anume:

Varianta 1: stropire cu soluție de uree 50%, în cantitate de 2% față de greutatea granulelor.

Varianta 2: stropire cu soluție de uree 50% în proporție de 2% și pudrare cu vicamit 1,5—1,8%.

Varianta 3: stropire cu soluție de 0,2% dodecil benzensulfonat de sodiu, în care s-au adăugat acizi grași C_{22}—C_{24}, în cantitate de 3—4 kg soluție per tona fizică de îngrășămînt și pudrare cu vicamit 1,5—1,6%.

Varianta 4: stropire cu soluție 0,2% izooctilfenol etoxilat corespunzător la 3—4 kg soluție per tona fizică și pudrare cu vicamit 1,6—2%.

Îngrășămîntul condiționat s-a depozitat în saci de circa 50 kg așezați în stive de 12 saci pentru fiecare variantă de lucru, alături de proba martor necondiționată, conform metodologiei TVA—S.U.A. [18].

Inspectarea acestor saci s-a făcut la 1, 3, 9 și 12 luni de depozitare.

Rezultatele acestor experimentări industriale sînt rezumate în tabelul 2.

Îngrășămintele condiționate s-au comportat bine; s-a observat mai mult o tasare a acestora decît o aglomerare propriu-zisă, bulgării formați desprinzîndu-se complet prin cernere pe sita de 4 mm.

Pentru varianta 4 s-a constatat o tendință de prăfuire ca urmare a desprinderii vicamitului, care inițial însă a aderat ușor.

Varianta 3 este cea mai indicată pentru sorturile cu conținut mare de azotat de amoniu.

Concluzii

1. S-a făcut o scurtă prezentare a mecanismului de agolmerare a îngrășămintelor precum și a cazurilor și metodelor de prevenire și eliminare a acesteia.

2. S-au studiat la fază laborator mai multe variante de condiționare utilizînd agenți antiaglomeranți inerți anorganici sau produse organice existente în țară.

3. Cele mai bune rezultate s-au verificat în instalația industrială, pentru sortul 13—26—13, stabilindu-se varianta optimă, care s-a propus a fi aplicată curent.

Bibliografie

1. TUCKER, G. L., ROY, L. F. J. Agr. Food Chem. **17**, nr.6, 1969, p. 1279.
2. SILVERBERG, J., LEHR, J., și HOFFMEISTER, G., J. Agr. Food Chem. **6**, nr. 6, 1958, p. 442.
3. COOK, L. H., Nitrogen, nr. 54, 1968, p. 30.
4. HAMSKI, B., J. Prik. Him. **35**, nr. 6, 1962, p. 1206.
5. TURCIN, F. V., SOKOLOVA, V. J., Him. Prom. nr. 11965, p. 68.
6. WHETSTONE, J. J. Chem. Soc. decembrie 1956, p. 4841.
7. KJOHL, O., MUNTHE-KAAS, A., ISMA-Technical Conference, Norvegia; 1970.
8. ANDO, J., MATSUMO, S., Bull. Jap. Chem. Soc. **34**, 1971, p. 678.
9. GAMONDES, J. P., VAN'T HOFF, J. B., Nitrogen, nr. 1051977, p. 32.
10. THOMPSON, D. C., The Fertiliser Society. London, Proceedings nr. 125, ian. 1972.
11. REISCH, C. J., BURNET, G., J. Agr. Food Chemistry **13**, nr. 4, 1965, p. 311.
12. HIGNET, T. P., Phosphore et Agriculture **21**, oct. 1967, p. 9.
13. PHILLIPS, A. B., HICKS, C. G., SPENCER, N. L., J. Agr. and Food, Chemistry 1957, nr. 11, p. 834.
14. KAEUFFER, J. L., Information Chimie 1969, decembrie p. 167.
15. POSTANK, P., Information Chimie 1969, decemb. p. 183.
16. * * * Brevet S.U.A. 3250607 — 1966.
17. * * * Prospect al Societății de produse chimice Auby.
18. * * * TVA-S.U.A.-Raport special nr. S-444 sept. 1970.

Intrat în redacție: 25.II.1980

* * *

ALEXANDRU DIMIAN

Transfer de masă cu reacție chimică de ordinul „n" în sisteme disperse fluid—fluid

C.Z.66.015.23

Se analizează efectul unei reacții chimice de ordinul „n" asupra vitezei transferului de masă de la o particulă fluidă la un mediu continuu, în condiții dinamice în regim staționar. Modelul ia în considerare forme specifice pentru componentele vitezei, în acest caz în curgerea laminară și cu strat limită. Rezolvarea s-a efectuat printr-o metodă cu diferențe finită tip implicit. Se constată că efectul reacției chimice este conjugat în mod strîns cu condițiile dinamice și depinde într-o mică măsură de ordinul reacției. S-a obținut o curbă de corelare unică prin reprezentarea factorului de intensificare în funcție de un parametru modificat tip Hatta. Valorile determinate astfel sînt în bună concordanță cu cele calculate pe baza teoriilor generale pentru reacția monomoleculară, folosind parametrul menționat.

The effect of a "n"-th order chemical reaction on the rate of mass transfer between a fluid particle and a continuous medium under dynamic conditions is analysed. The model takes into consideration the specific forms for the velocity components, in this case for the laminar and boundary layer flows. The solution was obtained numerically by means of an implicit finite difference method. It was concluded that the effect of the chemical reaction strongly depends on the dynamic conditions and less on the reaction order. A unique correlation curve for the enhancement factor was obtained plotting versus a modified Hatta parameter. The values are also in good agreement with those calculated with the equations of the general theories for the monomolecular reaction, where the above parameter was used.

Анализируется эффект одной химической реакции порядка «н» на скорость массо-передачи от жидкой частицы к постоянной среды, в динамических условиях и стационарном режиме. Модель принимает во внимание специфичные формы для составляющих скорости, в этом случае в ламинарном течении и с пограничным слоем. Решение осуществилось методом с окончательными разницами предположительного типа. Установилось (констатировалось) что эффект химической реакции тесно связан с динамическими условиями и зависит в малой мере от порядка реакции. Получена кривая единственной корелации посредством представлением фактора усиливания в зависимости от модифицированного параметра типа Хатта. Определенные таким образом значения соответствуют шем соответствуют с теми которые были начисленны на основе генеральных теорий для мономолекулярной реакции, используя вышеуказанный параметр.

Într-o lucrare precedentă [1] s-a prezentat un model hidrodinamic specific sistemelor disperse fluid—fluid (gaz—lichid și lichid—lichid), prin care s-a urmărit cercetarea efectului unei reacții chimice asupra vitezei transferului de masă interfazic. S-a considerat o reacție chimică monomoleculară, care are loc în faza continuă. În această lucrare se tratează aceeași problemă extinzîndu-se analiza la o reacție de ordinul „n". Rezultatele s-au exprimat sintetic sub forma factorului de intensificare, căutîndu-se corelarea acestuia atît cu parametrii dinamici și chimici ai sistemului, cît mai ales compararea cu valorile calculate pe baza teoriilor generale ale transferului de masă (film, penetrare etc.).

1. Modelul

Se consideră o sferă fluidă (bulă de gaz sau picătură), care se deplasează într-un alt fluid și care conține un reactant A. Acesta trece în faza continuă unde are loc o reacție chimică omogenă de ordinul „n". În princi-

Dr. ing. ALEXANDRU DIMIAN, Institutul politehnic București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

piu, analiza fenomenului trebuie făcută pe baza ecuației de difuziune convectivă:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla c_A = D_A \cdot \nabla^2 c_A - V_{R,A} \quad (1)$$

Premisele modelului fizic [1], conduc la o ecuație simplificată, care poate fi abordabilă din punct de vedere matematic. Dintre acestea cele mai importante sînt:

— rezistența la difuziune este localizată în faza continuă;

— condiții cvasistaționare.

Ultima premisă duce la eliminarea timpului ca variabilă, astfel că modelul poate fi descris de o ecuație diferențială cu derivate parțiale de tip parabolic. Introducînd mărimi adimensionale și considerînd o reacție chimică de ordinul „n" se obține:

$$V_r \frac{\partial C_A}{\partial R} + \frac{V_\theta}{R} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = \frac{2}{P_e} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C_A}{\partial R} - D_A \cdot C_A^n \right) \quad (2)$$

cu condițiile limită:

$$R = 0, \qquad C_A = 1{,}0 \quad (3a)$$

$$R \Rightarrow \infty, \qquad C_A = 0 \quad (3b)$$

$$\theta = 0, \qquad \frac{\partial C_A}{\partial \theta} = 0 \quad (3c)$$

În ecuația (2) se remarcă existența a două criterii:

— Péclet, care caracterizează dinamica transferului de masă fizic;

— Damköhler, care caracterizează raportul între viteza reacției chimice și viteza de difuziune. Ultimul are forma:

$$\mathrm{Da} = \frac{k_n \cdot a^2}{D_A} \cdot C_{A,s}^{n-1} \quad (4)$$

În cazul reacției de ordinul 1, $\sqrt{\mathrm{Da}}$ devine identic cu așa-numitul parametrul Hatta, notat cu β în lucrarea anterioară:

$$\beta = a \sqrt{\frac{k}{D_A}} \quad (5)$$

Componentele vitezei V_r și V_θ se pot exprima ca funcții care conțin variabile de poziție, raportul densităților și viscozităților fazelor și eventual explicit criteriul Reynolds. Forma expresiilor depinde de regimul hidrodinamic corespunzător, ca și de modelul de circulație al interiorului picăturii [1].

În studiul teoretic prezentat s-a optat pentru domeniile extreme, curgere viscoasă (laminară) și respectiv numere Reynolds moderate și mari, ca fiind reprezentative pentru scopul urmărit. Ecuațiile corespunzătoare sînt:

— domeniul laminar (Re < 1) [2]:

$$V_r = -\left(1 - \frac{1{,}5\eta^* + 1}{\eta^* + 1} \frac{1}{R} + \frac{1}{2} \frac{\eta^*}{\eta^* + 1} \frac{1}{R^3}\right) \cos\theta \quad (6a)$$

$$V_\theta = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{1{,}5\eta^* + 1}{\eta^* + 1} \frac{1}{R} - \frac{1}{4} \frac{\eta^*}{\eta^* + 1} \frac{1}{R^3}\right) \sin\theta \quad (6b)$$

Introducînd variabila $Y = R - 1$, dezvoltînd R^3 și reținînd numai termenul liniar, se obține:

$$V_r = \frac{\eta^*}{\eta^* + 1} Y \cos\theta \quad (7a)$$

$$V_\theta = -\frac{\eta^*}{\eta^* + 1} \sin\theta \quad (7b)$$

— domeniul numerelor Reynolds moderate și mari [3]:

$$V_r = -(1 - R^3)\cos\theta + \frac{4b}{3R_e} \left\{ \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1 - \cos\theta}{\sin^2\theta} \right)^2 \right] \operatorname{erf}\xi + 2\left[1 - \left(\frac{1 - \cos\theta}{\sin^2\theta} \right)^2 \right] \cdot \xi \cdot \operatorname{ierfc}\xi \right. \quad (8a)$$

$$V_\theta = \left(1 + \frac{1}{2R^3}\right) \sin\theta - \frac{2\sqrt{3}\,b}{Re} \frac{\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{1}{3}\cos^3\theta \right)}{\sin\theta} \quad (8b)$$

în care:

$$\xi = \frac{\sqrt{3R_e}}{4} \frac{\sin^2\theta \cdot Y}{\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{1}{3}\cos^3\theta \right)^{1/2}} \quad (9)$$

$$b = (2 + 3\eta^*)/[1 + (\rho^* \cdot \eta^*)^{1/2}] \quad (10)$$

Efectuarea schimbării de variabilă și evaluarea termenilor conduce la ecuațiile simplificate:

$$V_r = \frac{2}{3}\left[-\cos\theta + \frac{b}{\sqrt{3\pi R_e}} \frac{\sin^2\theta}{\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{\cos^3\theta}{3} \right)^{1/2}} \right] \quad (11a)$$

$$V_\theta = \frac{2}{3}\left[\sin\theta - \frac{4b}{\sqrt{3\pi R_e}} \frac{\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{\cos^3\theta}{3} \right)^{1/2}}{\sin\theta} \right] \quad (11b)$$

2. Metoda de rezolvare

Ecuația cu derivate parțiale (2) a fost rezolvată cu ajutorul metodei cu diferențe finite de tip Crank-Nicholson. Aplicarea diferențelor finite asupra ecuației (2), ponderate cu un factor 0,5, generează un sistem de ecuații liniare, a cărui soluționare „implicită" este mult ușurată de forma tridiagonală a matricii coeficienților (algoritmul Thomas).

Datorită simetriei sferice, s-a considerat planul de coordonate R și θ, care a fost împărțit într-o rețea cu pas variabil în direcția radială (j) și pas constant în direcție unghiulară (i). Fiind cunoscute concentrațiile componentului A în nodurile „j" ale rețelei la nivelul „$i-1$", cu ajutorul algoritmului de recurență se calculează concentrațiile la nivelul „i". Calculul începe de la punctul de impact anterior ($(\theta = 0)$ și continuă pînă la atingerea valorii zero a numărului Sherwood local.

Construirea rețelei, transcrierea ecuației (2) sub forma diferențelor finite, calculul coeficienților, algoritmul de calcul și programarea pe calculator au fost prezentate și comentate în lucrarea anterioară [1].

O problemă mai deosebită o ridică în cazul abordat tratarea termenului care conține viteza reacției chimice. Deoarece metoda cu diferențe finite se aplică în sens strict numai formei liniare, a fost necesară găsirea unui procedeu de linearizare. Astfel s-a considerat că într-un nod (i, j) oarecare al rețelei, termenul C_A^n se poate calcula în aproximația de ordin „1" în funcție de aproximația anterioară „1—1" sub forma:

$$C_A^n\,[(i, j), l] \simeq C_A^{n-1}\,[(i, j), l-1] \cdot C_A\,[(i, j), l] \quad (12)$$

Aproximația de ordinul zero se constituie luînd valorile calculate pentru o linie anterioară, $C_A(i-l, j)$.

Determinarea valorilor concentrației în nodurile rețelei $C_A(i, j)$, se face astfel prin rezolvarea sistemului de ecuații liniare, prin aproximarea succesivă a termenului sursă, pînă cînd diferențele între valorile calculate în două aproximații succesive, în toate nodurile liniei considerate, devin mai mici decît o eroare impusă ε:

$$|C_A[(i, j), l] - C_A[(i, j), l-1] < \varepsilon \quad (13)$$

Datorită desimii rețelei și variațiilor monotone, numărul de iterații necesar pentru o aceeași linie este mic și nu duce la un timp de calcul excesiv de mare.

Condiția limită (3c) s-a folosit la generarea valorilor concentrației pentru prima linie ($i = 1$, $\theta = 0$). Calculul s-a început prin alocarea unor valori arbitrare în nodurile acestei linii (spre exemplu prin funcții parabolice sau exponențiale [1] și calcularea valorilor concentrației în nodurile corespondente liniei $i = 2$, $\theta = 0$. Acestea au fost atribuite primei linii și calculul a fost repetat, pînă la satisfacerea condiției:

$$|C_A(1, j) - C_A(2, j)| < \varepsilon' \quad (14)$$

Din calculul numeric rezultă profilul de concentrație, prin valori discrete, din care se determină valoarea locală a criteriului Sherwood, prin anularea derivatei concentrației la interfață:

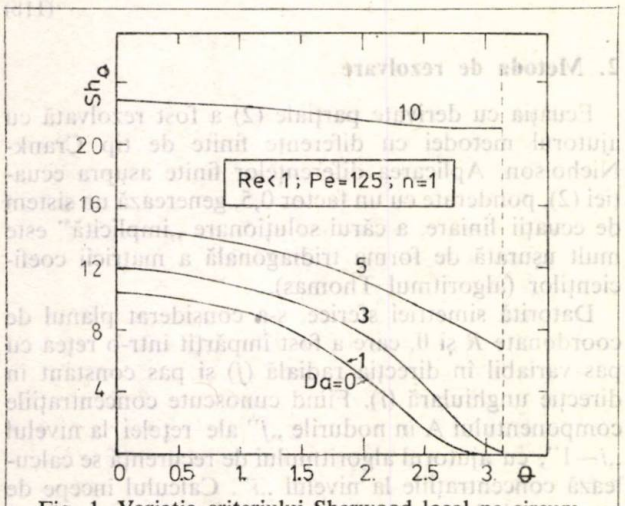


Fig. 1. Variația criteriului Sherwood local pe circumferința particulei fluide (domeniul curgerii viscoase), influența reacției chimice.

$$Sh_\theta = -2\left(\frac{\partial C_A}{\partial \theta}\right)_{R=1} \quad (15)$$

Prin integrare pe circumferința picăturii se obține valoarea criteriului Sherwood global:

$$Sh = \int_0^{\theta_s} Sh_\theta \cdot d\theta \quad (16)$$

Valoarea unghiului θ_s se determină din calculul numeric, punînd condiția ca numărul Sh_θ să devină zero și este o măsură a unghiului de desprindere a stratului limită de concentrație.

O deficiență a modelului propus constă în imposibilitatea calculării vitezei de transfer după punctul de desprindere al stratului limită. În general se consideră că neglijarea contribuției acestei zone nu introduce erori importante în calcul [2].

3. Rezultate

3.1. *Influența factorilor hidrodinamici*

Acțiunea reacției chimice asupra transferului de masă depinde atît de viteza de reacție, cît și de condițiile dinamice în care acesta are loc. Pentru ca reacția chimică să aibă un efect de intensificare trebuie ca ea să fie suficient de rapidă față de viteza transferului fizic. Afirmația făcută este ilustrată de date obținute în condiții dinamice foarte deosebite, domeniul curgerii viscoase ($Re < 1$) și domeniul curgerii cu strat limită dezvoltat ($Re \gg 1$), pentru diferite valori ale criteriului Damköhler.

În figura 1 este înfățișată variația criteriului Sherwood local pe circumferința picăturii în cazul domeniului curgerii vîscoase, la o valoare $Pe = 125$, pentru diferite valori ale criteriului Da. Limita inferioară este dată de transferul fizic ($Da = 0$). Se constată că intensitatea transferului de masă este maximă la punctul de impact anterior ($\theta = 0$) și scade continuu odată cu creșterea unghiului θ, mai lent pe partea anterioară a picăturii și mai rapid pe partea posterioară, pînă la valori foarte mici. În calculul numeric s-au obținut valori nule pentru Sh_θ cînd θ este foarte aproape de π, ceea ce din punct de vedere fizic corespunde la o adîncime de difuzie infinită. Această alură este în concordanță cu calcule numerice anterioare pentru același domeniu în cazul sferelor rigide și picăturilor fluide [2—4]. După unele calcule [5] dacă $Re < 1$, la $\theta = 180°$, $Sh\theta$ tinde spre valoarea limită 1,192. Datorită mărimii zonei de difuzie spre punctul de stagnare posterior, s-a procedat la o mărire corespunzătoare a distanței de calcul numeric a profilului de concentrație. Faptul că nu s-a obținut valoarea limită menționată se datorește probabil erorilor de calcul. În acest mod însă nu se introduc erori importante în calculul transferului pentru întreaga particulă. Astfel rezultatele calculului numeric sînt în bună concordanță cu valorile date de următoarea ecuație, dedusă analitic [6, 7], în cazul transferului fizic:

$$Sh = \frac{4}{\sqrt{3\pi}} \frac{\sqrt{Pe}}{1 + \eta^*} \quad (17)$$

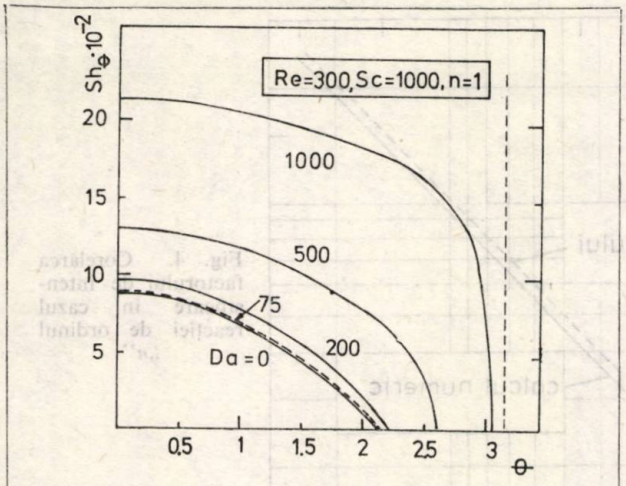


Fig. 2. Variaţia criteriului Sherwood local pe circumferinţa particulei fluide (domeniul numerelor Reynolds mari), influenţa reacţiei chimice.

Efectul reacţiei chimice este ilustrat prin creşterea numărului Damköhler. Dacă pentru Da = 1 nu se constată nici o modificare a cîmpului de concentraţie din jurul particulei (reacţia este considerată lentă), începînd cu Da = 3 se produce o intensificare notabilă a transferului de masă. Odată cu creşterea vitezei reacţiei chimice se manifestă totodată o tendinţă de uniformizare a intensităţii locale de transfer; astfel la Da = 10, coeficientul de transfer de masă cu reacţia chimică este practic constant pe întreaga suprafaţă şi independent de factorii dinamici (reacţia este considerată rapidă).

O situaţie mult diferită din punct de vedere hidrodinamic este arătată în figura 2, în care este reprezentată variaţia criteriului Sherwood local cu unghiul θ, în cazul transferului fizic şi cu reacţie chimică, la valori mai mari ale criteriului Reynolds (Re = 300) şi o valoare a criteriului Schmidt caracteristică difuziunii într-un mediu lichid (Sc = 1000). Curgerea în jurul particulei duce la apariţia stratului limită, care se desprinde de suprafaţă la o valoare a unghiului θ, dependentă de viteza de circulaţie în ambele faze. Efectul reacţiei chimice este ilustrat prin curbe de variaţie avînd ca parametru criteriul Da. O valoare Da = 75 nu produce intensificarea transferului de masă. La Da = 500 efectul este moderat, iar la Da = 1000 important. Se constată şi aici efectul de „egalizare" al transferului de masă pe suprafaţa particulei produs de reacţia chimică, care trebuie să fie însă suficient de rapidă. Spre deosebire de cazul anterior, efectul de intensificare este susţinut şi de mărirea suprafeţei care este semnificativă pentru transfer, astfel că în cazul unei reacţii rapide întreaga suprafaţă a particulei participă la transfer, cu o contribuţie comparabilă între partea anterioară şi posterioară.

Din prezentarea celor două situaţii se desprind următoarele aspecte importante:

1. Efectul de intensificare produs de reacţia chimică depinde de condiţiile hidrodinamice în care transferul de masă are loc. Astfel o reacţie cu cinetică considerată rapidă în cazul domeniului laminar, poate să se manifeste ca o reacţie lentă la numere Reynolds mai mari.

2. Creşterea vitezei de reacţie produce atît intensificarea transferului, cît şi uniformizarea acestuia pe suprafaţă. În cazul reacţiilor foarte rapide viteza de transfer este independentă de factorii dinamici.

3.2. *Influenţa ordinului de reacţie*

Rezultatele urmărite anterior au fost obţinute considerîndu-se o reacţie monomoleculară. Se pune întrebarea în ce măsură ordinul de reacţie le influenţează din punct de vedere cantitativ şi calitativ. În figura 3 s-a reprezentat variaţia criteriului Sh_θ pe circumferinţă, la ordine de reacţie diferite, păstrînd constantă valoarea criteriului Da. În primul rînd se constată diferenţe mici între curbele respective. În al doilea rînd se observă că pentru ordine de reacţie superioare unităţii se obţin valori mai mici ale numărului Sh_θ şi în consecinţă ale factorului de intensificare. Explicaţia constă în faptul că un ordin de reacţie mai mare corespunde unei reacţii mai lente, pentru o aceeaşi valoare a criteriului Damköhler.

Rezultate asemănătoare s-au obţinut şi pentru alte combinaţii ale parametrilor Re, Sc şi Da.

3.3. *Corelarea factorului de intensificare*

Prelucrarea sintetică a rezultatelor calculului numeric s-a făcut prin corelarea factorului de intensificare cu parametrii dinamici şi chimici ai procesului eterogen. În lucrarea precedentă [1] s-a găsit o concordanţă foarte bună între valorile calculate pe baza modelului şi din relaţiile date de teoriile generale ale transferului de masă, film, penetrare, reînnoire. Factorul de intensificare a fost exprimat ca o funcţie explicită de parametrul $2Da/Sh_0$, în care Sh_0 reprezintă valoarea criteriului Sherwood global în cazul transferului fizic. O reprezentare asemănătoare este înfăţişată în figura 4, unde parametrul anterior a fost uşor modificat pentru a ţine cont de ordinul de reacţie diferit de unitate. Se introduce astfel parametrul φ dat de relaţia:

$$\varphi = 2\sqrt{2\ Da/(n+1)}\ /\ Sh_0 \qquad (18)$$

Se observă că deşi există mici diferenţe între curbele corespunzătoare diferitelor ordine, ele sînt neînsemnate în calcule practice. Astfel în calculul factorului

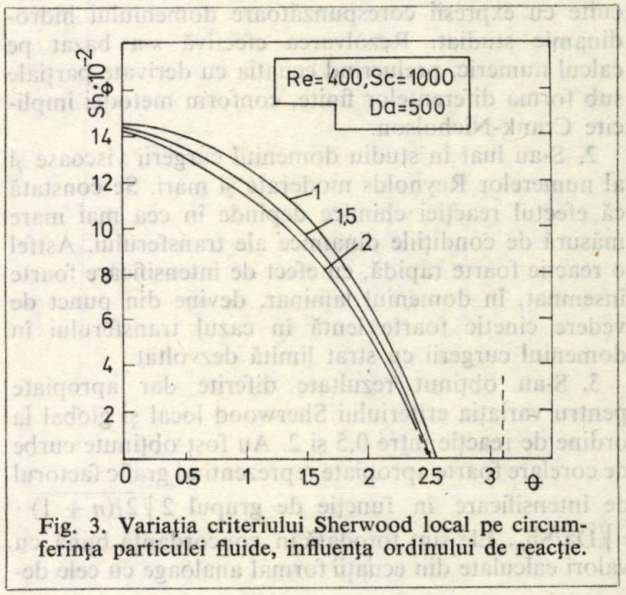


Fig. 3. Variaţia criteriului Sherwood local pe circumferinţa particulei fluide, influenţa ordinului de reacţie.

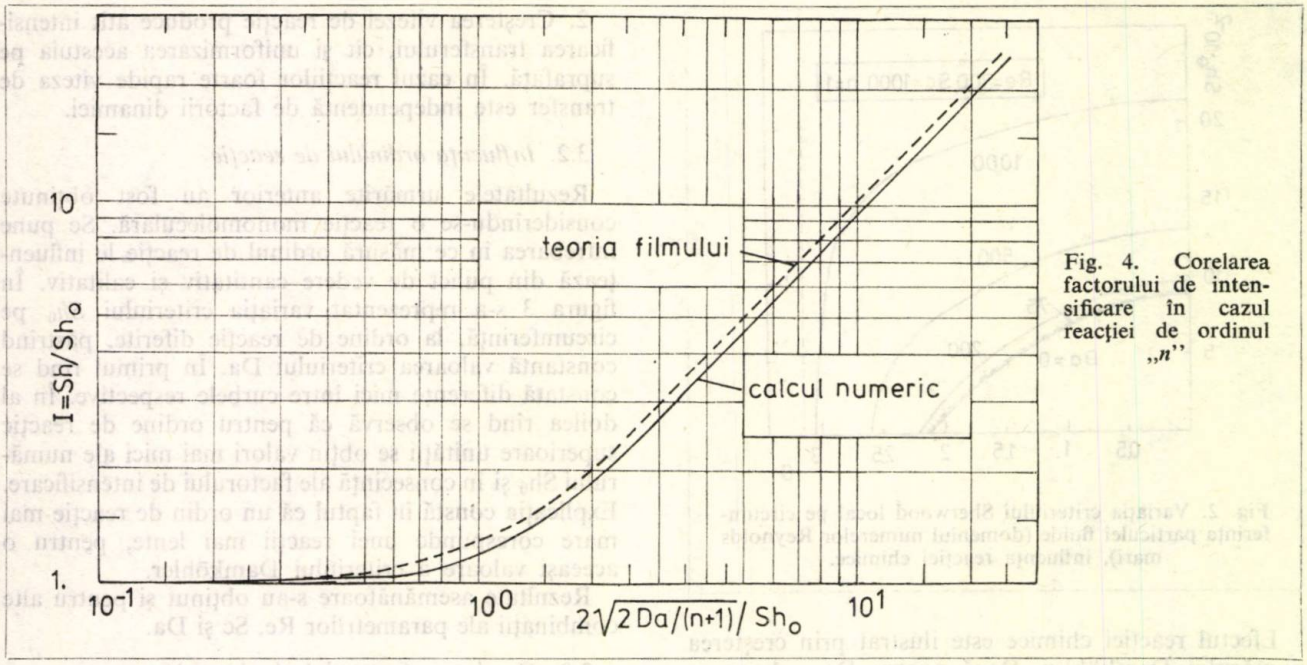


Fig. 4. Corelarea factorului de intensificare în cazul reacţiei de ordinul „*n*"

de intensificare în cazul în care reacţia chimică este de un ordin oarecare *n*, se pot folosi ecuaţii asemănătoare formal cu cele deduse pentru reacţia monomoleculară. Dintre acestea se recomandă prin simplitate următoarele:

$$I = \varphi / t_{anh}\varphi \qquad (19)$$

stabilită pe baza teoriei filmului şi:

$$I = \sqrt{1 + \varphi^2} \qquad (20)$$

pe baza teoriei reînnoirii, în care φ este dat de relaţia (18).

Concluzii

1. S-a analizat efectul unei reacţii chimice de ordinul *n* asupra transferului de masă de la o particulă fluidă, la un mediu continuu, în condiţii dinamice. Modelul se bazează pe considerarea termenilor convectivi în ecuaţia de difuziune, componentele vitezei fiind înlocuite cu expresii corespunzătoare domeniului hidrodinamic studiat. Rezolvarea efectivă s-a bazat pe calcul numeric, prelucrînd ecuaţia cu derivate parţiale sub forma diferenţelor finite, conform metodei implicite Crank-Nicholson.

2. S-au luat în studiu domeniul curgerii vîscoase şi al numerelor Reynolds moderate şi mari. Se constată că efectul reacţiei chimice depinde în cea mai mare măsură de condiţiile dinamice ale transferului. Astfel o reacţie foarte rapidă, cu efect de intensificare foarte însemnat, în domeniul laminar, devine din punct de vedere cinetic foarte lentă în cazul transferului în domeniul curgerii cu strat limită dezvoltat.

3. S-au obţinut rezultate diferite dar apropiate pentru variaţia criteriului Sherwood local şi global la ordine de reacţie între 0,5 şi 2. Au fost obţinute curbe de corelare foarte apropiate reprezentînd grafic factorul de intensificare în funcţie de grupul $2\sqrt{2/(n+1)} \cdot \sqrt{Da/Sh_0}$. Ele sînt totodată în concordanţă bună cu valori calculate din ecuaţii formal analoage cu cele deduse în cazul reacţiei monomoleculare pe baza unor teorii generale (film, reînnoire etc), în care se utilizează parametrul menţionat. Aceste ecuaţii pot fi folosite cu încredere în calcule de proiectare.

Notaţii

a	— raza picăturii;
c_A	— concentraţie;
c_{AS}	— concentraţia la suprafaţa picăturii;
$C_A = c_A/c_{AS}$	— concentraţie adimensională;
D_A	— coeficient de difuziune moleculară;
k	— constanta vitezei reacţiei monomoleculare;
k_n	— constanta vitezei reacţiei de ordinul *n*;
I	— factor de intensificare;
n	— ordin de reacţie;
r	— distanţa radială;
$R = r/a$	— distanţa radială adimensională;
t	— timp;
U	— viteza terminală a particulei;
v	— viteza picăturii (v_r — componenta radială, v_θ — componenta tangenţială);
$V = v/U$	— viteza adimensională (V_r — componenta radială, V_θ — componenta tangenţială);
$v_{R,A}$	— viteza reacţiei chimice;
$Y = R - 1$	— distanţa adimensională;
β	— parametrul reacţiei chimice;
θ	— unghi considerat de la punctul de impact anterior;
$\rho^* = \rho_d/\rho_c$	— densitate adimensională (ρ_d — densitatea fazei dispuse, ρ_c — densitatea fazei continue);
$\eta^* = \eta_d/\eta_c$	— viscozitate adimensională (η_d — viscozitatea fazei disperse, η_c—viscozitatea fazei continue).

Criterii de similitudine

$Da = k_n a^2 c_{A,s}^{n-1}/D_A$	— Damköhler.
$Re = 2aU\rho_{cA}/\eta_c$	— Reynolds.
$Pe = 2aU/D_A$	— Péclet.
$Sc = \eta_c/\rho_c D_A$	— Schmidt

Bibliografie

1. DIMIAN, AL., MIHAIL, R., Rev. Chim., **28**, 1977, p. 1161.
2. BRAUER, H., Stoffaustausch einschliesslich chemischer Reaktion, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main, 1971.
3. SCHMIDT, H., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 711.
4. CHEN, W. C., PFEFFER, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **9**, 1970, p. 101.
5. SIH, P., H., NEWMAN, J., Int. J. Heat Mass Transfer, **10**, 1967, p. 1749.
6. LEVICH, V. G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs/New York, 1962.
7. RUCKENSTEIN, E., Int. J. Heat Mass Transfer, **10**, 1967, p. 1785.

Intrat în redacţie: 20.II.1980

* * *

RADU VLĂDUȚESCU

Considerații privind aplicarea elementelor fluidice discrete la automatizarea instalațiilor de demineralizare a apei

C.Z. 628.543:621—52

După o prezentare sumară a elementelor fluidice discrete se studiază o schemă de automatizare cu astfel de elemente a unei linii de demineralizare a apei, urmărindu-se — pe baza funcțiilor booleene — optimizarea acestei scheme. Se prezintă avantajele tehnice și economice ale soluției „fluidice" față de soluția „clasică" cu programator temporizat.

Elementul original constă în sinteza circuitului logic pentru un caz real de linie de demineralizare a apei, raționamentul putînd fi extins la oricare alt tip de instalație cu funcționare secvențială.

After a concise presentation of the discrete fluidic elements, it is studied an automation diagram with such elements for a water demineralization line, having in view the optimization of this diagram on the basis of Boolean functions. The economical and technical advantages of the "fluidic" solution are presented versus the classical solution with a time-lag programmer. The original element lies in the synthesis of the logical circuit for a real case of a demineralization line. The reasoning may be extended to any other type of plant with a sequential operation.

После краткого представления жидких дискретных элементов изучается схема автоматизации с такими элементами одной линии для деминерализации воды, наблюдая за—на основе боолееневых функции — оптимизацией этой схемы. Представляются технические и экономические преимущества раствора «жидкого» по отношению к «класическому» раствору с выдержным программатором.

Оригинальный элемент состоит в синтезе логической цепи для линейного реального случая деминерализации воды, и он может быть распространен при любом типе установке с последовательным ходом.

1. Elemente fluidice discrete

În instalațiile de demineralizare a apei — datorită importanței lor pentru siguranța în funcționare a cazanelor de abur sau a diferitelor procese tehnologice — automatizarea are un rol de prim ordin, atît în controlul și reglarea anumitor parametri, cît și în efectuarea unor operații (comenzi de vane). Ea trebuie să îndeplinească condiții exigente de siguranță în funcționare, în contextul reducerii cît mai mult posibil a complexității ei, și aceasta într-un mediu corosiv, umed, cu vibrații.

Aceste deziderate sînt îndeplinite în cele mai bune condiții de către elementele fluidice.

1.1. *Tipuri de elemente fluidice*

Elementele fluidice au drept agent purtător de informație aerul cu presiune coborîtă (400—600 mmCA). După principiul de funcționare ele pot fi discrete sau continue. Clasificarea după criteriul fizic reflectă modul în care jeturile de aer se transformă și interacționează din momentul ieșirii din canalele de alimentare pînă în momentul obținerii lor în canalele de ieșire. Există elemente bazate pe: interacțiunea jeturilor de aer, efectul Coandă, schimbarea naturii curgerii sub influența unui jet de comandă, inducția jeturilor, turbionarea unui jet, impactul jeturilor. Dintre toate acestea, numai primele trei sînt elemente discrete (logice), deci utile scopului propus în acest material.

Pentru tipul al doilea, pe care îl vom analiza în continuare, efectul Coandă constă în atașarea unui jet de aer la un perete din apropiere (fig. 1). Jetul din canalul *1* (p_a) se atașează la peretele *5* atît timp cît nu există un jet de comandă. În virtutea fenomenului

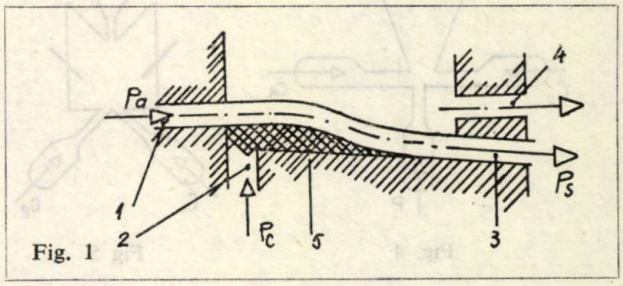


Fig. 1

Ing. RADU VLĂDUȚESCU, ICECHIM, — București. Institutul de cercetări și proiectări pentru epurarea apelor reziduale.

antrenării de către jet a particulelor de aer dintre jet și perete apare o zonă depresionară (reprezentată cu haşură dublă). Diferența de presiune dintre cele două fețe ale jetului îl menține pe acesta lipit de perete. Jetul va fi captat în canalul *3*. Prezența unui semnal de comandă (p_c) în canalul *2* conduce la desprinderea jetului de putere de peretele *5* și la îndreptarea lui, jetul ieșind prin canalul *4*. Avem de-a face cu două faze de funcționare (logice): DA și NU. Un asemenea element fluidic discret este realizat după o tehnologie planară, care asigură jetului două grade de libertate.

1.2. *Elemente fluidice bazate pe efectul Coandă*

Elementul fluidic monostabil (fig. 2, 3 și 4) este asimetric din punct de vedere geometric, astfel ca jetul de putere să se atașeze la un singur perete, și anume la cel de pe partea pe care se aplică jetul de comandă. Atît timp cît acesta din urmă este nul, jetul *P* rămîne în poziția inițială. În momentul aplicării jetului de comandă, jetul *P* comută pe peretele opus (canalul opus), unde se menține cît timp se aplică jetul de comandă. La oprirea acestuia, jetul *P* revine la poziția inițială, datorită construcției elementului.

Elementul fluidic pasiv (fig. 5): dacă elementele monostabile sînt elemente active (alimentate cu un semnal p_a de circa 10 ori mai mare decît semnalul de comandă p_c) — p_a neconstituind un purtător de informație, la elementele pasive energia semnalelor de ieșire este luată numai din energia

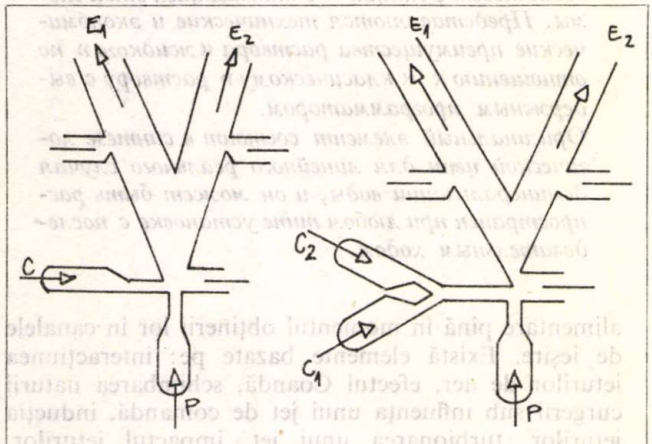


Fig. 2

Fig. 3

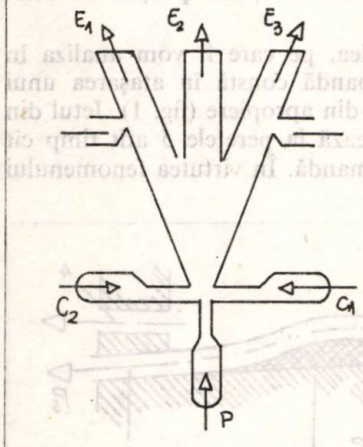


Fig. 4

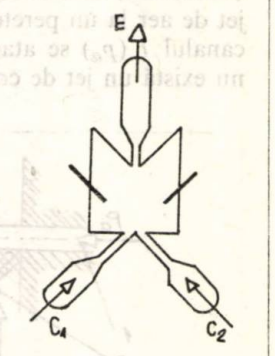


Fig 5

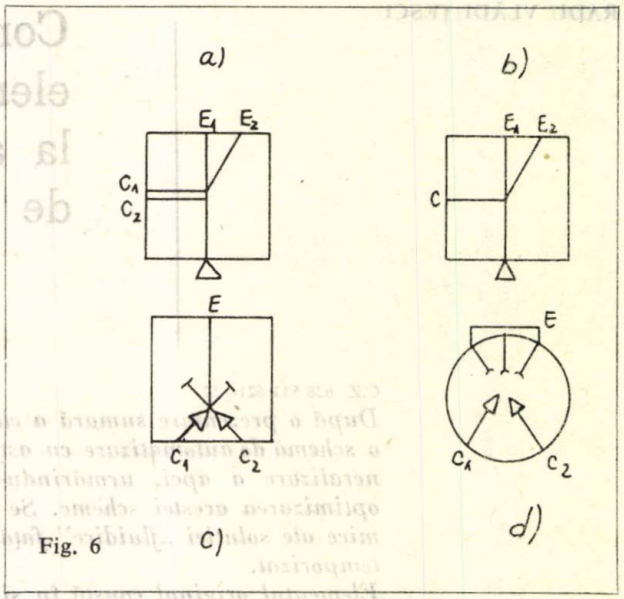


Fig. 6

semnalelor de intrare (cele două jeturi se compun și rezultanta este captată la ieșire).

1.3. *Reprezentarea simbolică a elementelor fluidice*

În practică s-au impus notațiile folosite în literatura actuală de specialitate, dintre care cîteva sînt prezentate în figura 6. Simbolurile *a*, *b* și *c* reprezintă elementele din figurile 3, 2 și respectiv 5. Simbolul *d* reprezintă elementul „SAU-exclusiv".

1.4. *Funcții realizate de elementele fluidice*

Tabelele de adevăr pentru cele patru tipuri de elemente prezentate în figura 6 sînt următoarele:

a) Monostabil cu două ieșiri („SAU-NICI"):

C_1	C_2	E_1	E_2
0	0	1	0
0	1	0	1
1	0	0	1
1	1	0	1

E_1 — funcția „NICI" ($C_1 \downarrow C_2$)
E_2 — funcția „SAU" ($C_1 \vee C_2$)

b) Monostabil cu o intrare:

C	E_1	E_2
0	1	0
1	0	1

E_1 — funcția negare C ($\bar{C}$)
E_2 — funcția C

c) „SI-pasiv":

C_1	C_2	E
0	0	0
0	1	0
1	0	0
1	1	1

E — funcția conjuncție ($C_1 \wedge C_2$)

d) „SAU-exclusiv":

C_1	C_2	E	C_1	C_2	E
0	0	0	1	0	1
0	1	1	1	1	0

E — funcția suma modulo 2 ($C_1 \oplus C_2$)

2. Aplicarea elementelor fluidice la automatizarea instalațiilor de demineralizare a apei

În considerațiile care urmează se va înțelege prin instalație sau soluție „clasică" aceea compusă din programator, comandă electrică prin relee, chei, contacte și ventile electro-magnetice — pilot; prin instalație sau soluție „fluidică" se va înțelege aceea care utilizează pentru comanda automată a vanelor elemente fluidice discrete.

În locul programatorului, la instalația fluidică apare o bandă perforată, ale cărei orificii reproduc starea în care se găsesc vanele în timpul operațiilor. Aerul comprimat iese prin duzele *D* (fig. 7), pătrunzînd sau nu prin orificiile benzii *B*. În spatele acesteia se află un cititor de bandă CB; de fapt, la nivelul fiecărei duze se află cîte un canal de recepție a jetului de aer. Conform succesiunii închiderii și deschiderii vanelor în timpul operațiilor de regenerare a unei linii de demineralizare, prin canalele de aer trec semnale de comandă, care vor fi conduse spre elementele fluidice. Acestea din urmă sînt grupate în dispozitivul logic *DL*, din care ies semnalele de comandă a vanelor. Aceste semnale au o intensitate foarte scăzută, fiind necesară prevederea de amplificatoare de presiune *AP*, care ridică presiunea semnalelor la circa 6 kgf/cm².

O schemă fluidică bine concepută trebuie să reducă la maximum numărul pistelor pe banda perforată (cel mult 6—7, date fiind dimensiunile și rezistența mecanică a benzii) și numărul de elemente. Aceasta se poate realiza punînd în evidență vanele cu rol identic în schema tehnologică și/sau combinînd elementele astfel încît să rezulte semnale de comandă pentru cît mai multe vane cu cît mai puține elemente fluidice, ceea ce se obține studiind funcțiile booleene realizate de elemente și cunoscîndu-le pe cele care trebuie îndeplinite de semnalele de comandă a vanelor.

2.1. *Automatizarea operațiilor la regenerarea filtrelor unei linii de demineralizare cu ajutorul elementelor fluidice*

Se consideră o linie de demineralizare compusă din 4 trepte de reținere înseriate: filtru carboxilic (*k*), cationic sulfonic [*K*], anionic slab bazic (*a*) și anionic puternic bazic [A] (fig. 8). Operațiile la regenerarea liniei sînt următoarele:

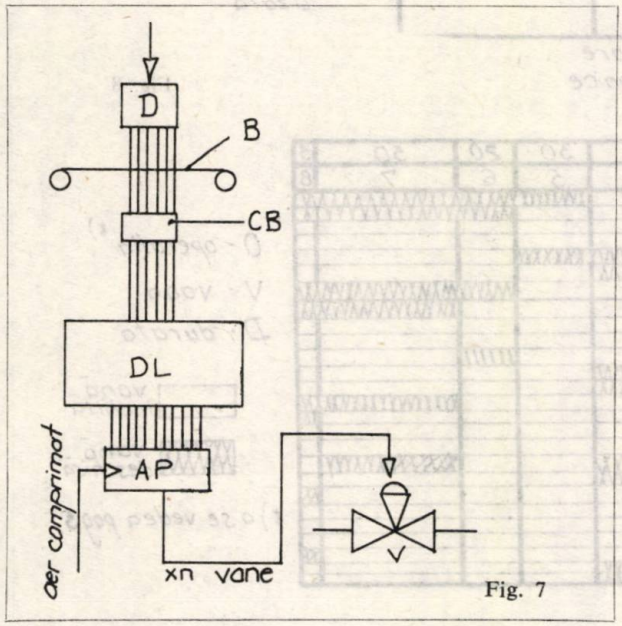


Fig. 7

OPERAȚIA		DURATA (minute)
1. Afînare (a), [A] și (k), [K]	(simultan)	20
2. Regenerare [A] și [K]	(simultan)	20
3. Regenerare înseriată [A] + (a) și [K] + (k)	(simultan)	45
4. Spălare lentă [A] + (a) și [K] + (k)	(simultan)	60
5. Spălare finală (k)		30
6. Spălare finală înseriată (k) + [K]		20
7. Spălare finală înseriată (k) + [K] + (a)		20
8. Spălare finală înseriată (k) + [K] + (a) + [A]		50
		5
	TOTAL	250

Pozițiile vanelor în timpul acestor operații sînt prezentate în figura 9. Se remarcă faptul că vanele pot fi repartizate în 11 grupe, cele dintr-o grupă avînd aceleași perioade de deschidere și închidere: $1(V_1)$; $2(V_2, V_{11})$; $3(V_3, V_4, V_{13}, V_{14}, V_{23}, V_{24}, V_{33}, V_{34})$; $4(V_5)$; $5(V_7, V_{17}, V_{27}, V_{37})$; $6(V_{12}, V_{21})$; $7(V_{15})$; $8(V_{16}, V_{36})$; $9(V_{22}, V_{31})$; $10(V_{25})$; $11(V_{35})$.

La regenerarea înseriată a filtrelor de același semn, V_6 și V_{26} rămîn permanent închise. Vana V_{32} este închisă în timpul regenerării, comenzile de închidere (la epuizarea liniei) și deschidere (la începerea unui nou ciclu) dîndu-se pe cale electrică, din camera de comandă. Aceste 3 vane nu participă la schema logică.

Marcînd prin 0 poziția „vană închisă" și prin 1 poziția „vană deschisă", fișa secvențelor (fig. 9) poate fi reprezentată sub forma unui tabel logic, în care s-au luat în considerare numai vanele cap de grupă:

OPERAȚIA \ VANA	V_1	V_2	V_3	V_5	V_7	V_{12}	V_{15}	V_{16}	V_{22}	V_{25}	V_{35}
1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1
3	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0
4	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0
5	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
6	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
7	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0
8	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1

De la început se remarcă trei legături simple între funcțiile logice ale semnalelor care comandă 9 dintre vane:

V_1	V_3	$V_{16}=\bar{V}_1 \wedge \bar{V}_3$
0	1	0
0	0	1
0	0	1
0	0	1
1	0	0
1	0	0
1	0	0
1	0	0

V_5	V_{16}	$V_7=V_5 \wedge V_{16}$
0	0	0
0	1	0
1	1	1
1	1	1
1	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

V_{12}	V_{25}	$V_{22}=V_{12} \wedge V_{25}$
0	0	0
0	1	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0
1	0	0
1	1	1

Aceste funcții se vor realiza cu elemente de comparație („SI-pasiv").

Se remarcă faptul că funcția lui V_{12} se poate obține printr-o funcție „SAU-exclusiv", la care participă V_{15} și funcția „SAU" dintre V_2 și V_{15}; funcția V_5 se obține printr-o funcție „SI-pasiv", la care participă $\bar{V}_3$ și funcția „NICI" dintre V_2 și V_{15}:

V_2	V_{15}	$V_2 \vee V_{15}$	$V_{12}=(V_2 \vee V_{15}) \oplus V_{15}$	$V_2 \downarrow V_{15}$	$\bar{V}_3$	$V_5=\bar{V}_3 \wedge (V_2 \downarrow V_{15})$
0	0	0	0	1	0	0
0	1	1	0	0	1	0
0	0	0	0	1	1	1
0	0	0	0	1	1	1
0	0	0	0	1	1	1
1	1	1	0	0	1	0
1	0	1	1	0	1	0
1	0	1	1	0	1	0

Funcția V_{25} rezultă prin combinarea disjunctivă a unor funcții „SI-pasiv" (ultimele două coloane din tabelul următor, luate simultan):

V_2	$\bar{V}_{15}$	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_{15} \wedge \bar{V}_1$	$\bar{V}_3$	$V_2 \wedge \bar{V}_{15}$	$\bar{V}_{35}$	$(\bar{V}_{15} \wedge \bar{V}_1) \wedge \bar{V}_3$	$(V_2 \wedge \bar{V}_{15}) \wedge \bar{V}_{35}$
0	1	1	1	0	0	1	0	0
0	0	1	0	1	0	0	0	0
0	1	1	1	1	0	1	1	0
0	1	1	1	1	0	1	1	0
0	1	0	0	1	0	1	0	0
1	0	0	0	1	0	1	0	0
1	1	0	0	1	1	1	0	1
1	1	0	0	1	1	0	0	0

Ca elemente de intrare pot fi considerate cele care realizează funcțiile V_1, V_3, V_{15}, V_2 și V_{35} (enumerate în ordinea alfabetică a pistelor care le corespund). Semnalele pentru comanda celorlalte vane rezultă din combinații ale acestor cinci elemente. Banda perforată va avea deci 5 piste, cărora le corespund 5 ajutaje și 5 capete de citire a benzii. Structura benzii este prezentată în figura 10. Schema conexiunii elementelor fluidice apare în figura 11. Această schemă utilizează

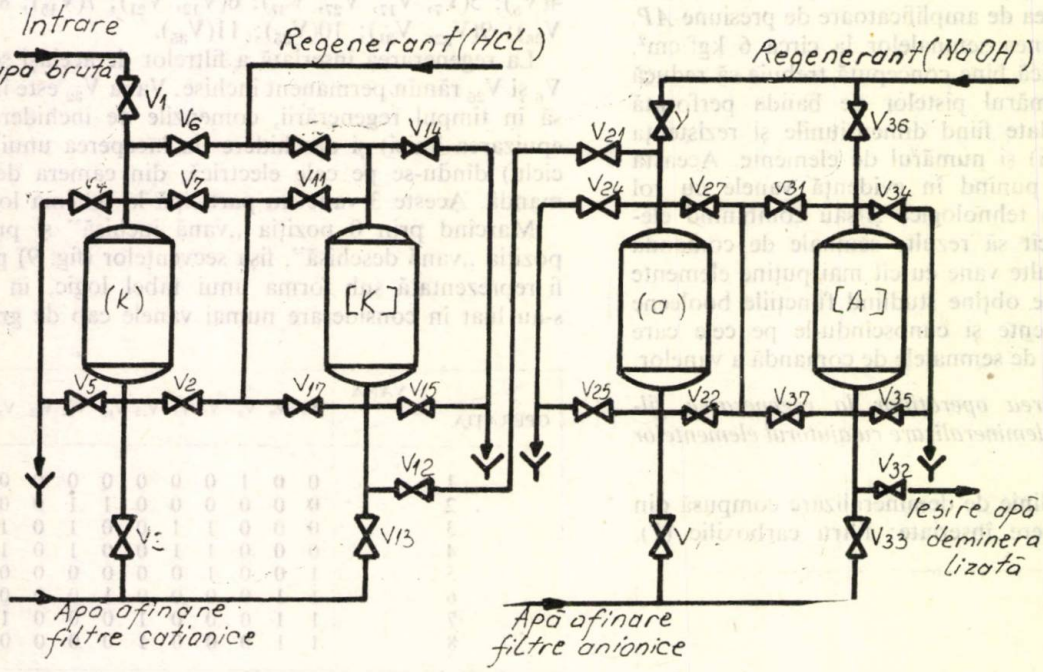


Fig. 8

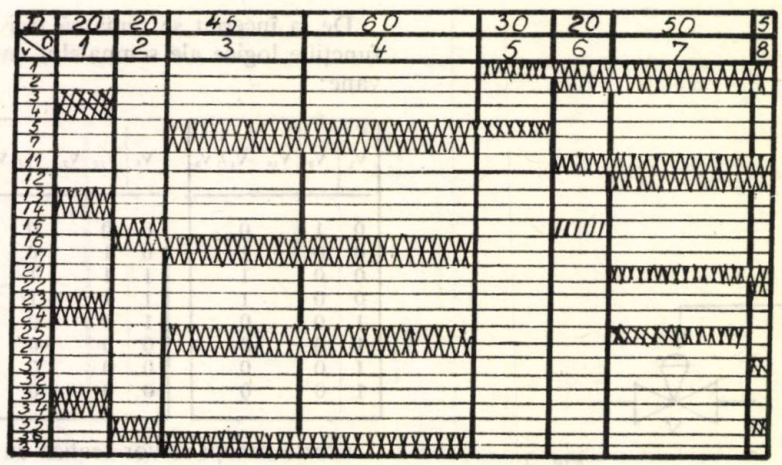


Fig. 9

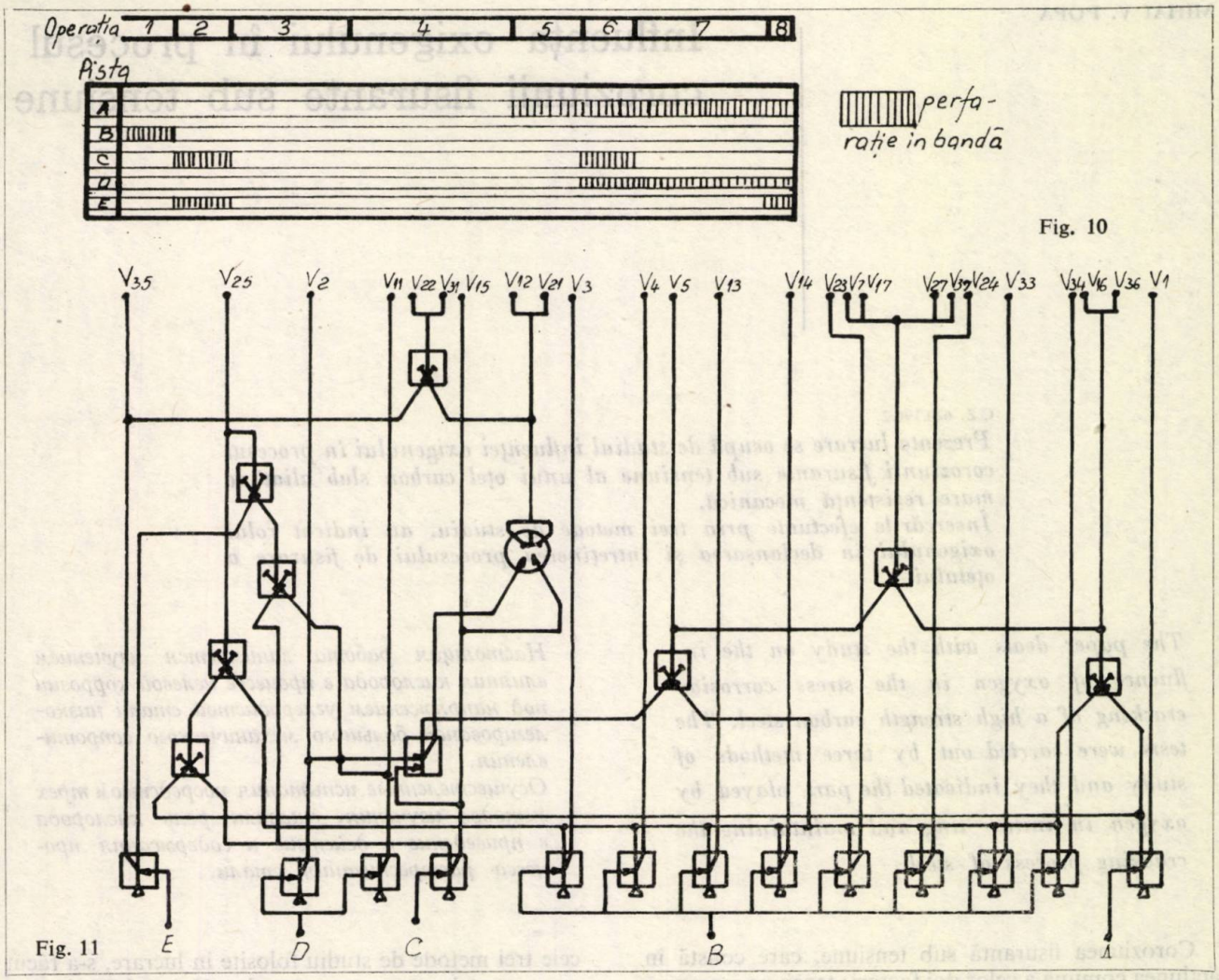


Fig. 10

Fig. 11

23 de elemente: 13 de tip monostabil, 8 de tip „SI-pasiv", 1 de tip „SAU-exclusiv" şi 1 de tip „SAU-NICI".

2.2. *Caracteristici ale schemei alese*

Schema fluidică adoptată are o siguranţă în funcţionare $S_f = 90{,}7\%$ (calculată ţinînd seama de toate defecţiunile posibile la elemente bazate pe efectul Coandă).

Timpul de răspuns al sistemului (durata scursă între momentul aplicării semnalului de comandă la una din intrări şi momentul acţionării vanei aflate pe traseul fluidic cel mai lung) este de 7,4 ms.

Consumul de aer de alimentare şi de comandă al schemei este de circa 8 000 m³/an, la 500 mmCA (pentru o durată de funcţionare de 7 000 ore/an).

Calcule bazate pe criteriul cheltuielilor anuale actualizate arată că soluţia fluidică este de 2,2 ori mai economică decît soluţia clasică.

3. Concluzii

În prezent există elemente fluidice tip cu caracteristici statice şi dinamice bine definite. Problema constă în alegerea şi dimensionarea interconexiunii optime între elemente. Spre deosebire de circuitele electronice, în circuitele fluidice transmiterea informaţiei este însoţită de fenomene specific neliniare, caracteristice mecanicii fluidelor, care pot modifica informaţia atît din punct de vedere calitativ cît şi cantitativ. Sinteza circuitelor va urmări, deci, reducerea la maximum a elementelor şi a traseelor parcurse de semnal de la intrare pînă la ieşire, în scopul transmiterii integrale şi nemodificate a informaţiei.

Experienţa practică la scară industrială a scos în evidenţă avantajele elementelor fluidice: siguranţă în funcţionare ridicată, insensibilitate la variaţii de temperatură, la atmosferă corosivă, la şocuri, vibraţii şi zgomote, viaţă utilă practic nelimitată, tehnologie de fabricaţie destul de simplă, spaţiu ocupat minim (grad ridicat de miniaturizare), timp de răspuns foarte scurt (sub 10 ms), preţ accesibil, consum redus de energie.

Avînd în vedere avantajele tehnice şi economice expuse se poate aprecia că utilizarea elementelor fluidice discrete bazate pe efectul Coandă la automatizarea instalaţiilor de tratare a apei se poate extinde cu bune rezultate la oricare alt proces tehnologic cu funcţionare discontinuă din industria chimică.

Bibliografie

1. FLOREA, S., DUMITRACHE, I., GĂBURICI, V., „Elemente fluidice discrete utilizate în instalaţiile de tratare a apei din CTE", în „Energetica" nr. 1, 1974, p. 17
2. PETCU, D., NIŢĂ, C., BOIANGIU, D., „Pneumoautomatica", Ed. Tehnică, Bucureşti 1970.
3. NASLIN, P., „Circuits logiques et automatismes à séquences", Dunod Paris, 2e éd., 1965.
4. DELARUE, C., „L'alimentation des systèmes fluidiques", în „Automatisme" nr. 4, 1971, p. 217
5. DOBRESCU D., „Asupra mărimii siguranţei în funcţionare a circuitelor SAU-EXCLUSIV, realizate cu elemente logice", în „Automatica şi electronica" nr. 3, 1967, p. 142

Intrat în redacţie: 11.V.1980

* * *

MIHAI V. POPA

Influența oxigenului în procesul coroziunii fisurante sub tensiune

C.Z. 620.196.2

Prezenta lucrare se ocupă de studiul influenței oxigenului în procesul coroziunii fisurante sub tensiune al unui oțel carbon slab aliat de mare rezistență mecanică.
Încercările efectuate prin trei metode de studiu, au indicat rolul oxigenului în declanșarea și întreținerea procesului de fisurare a oțelului.

The paper deals with the study on the influence of oxygen in the stress corrosion cracking of a high strength carbon steel. The tests were carried out by three methods of study and they indicated the part played by oxygen in initia- ting and maintaining the cracking process of steel.

Настоящая работа занимается изучением влияния кислорода в процессе целевой коррозии под напряжением углеродистой стали низколегированой большого механического сопротивления.
Осуществленные испытания посредством трех методов изучения, указали роль кислорода в приведение в действие и содержания процесса растрескивания стали.

Coroziunea fisurantă sub tensiune, care constă în acțiunea comună a celor doi factori: tensiune mecanică statică și mediul corosiv, este de o mare importanță în procesele industriale. Rezultatul acțiunii coroziunii fisurante sub tensiune este fisurarea intergranulară sau transgranulară a rețelei metalice și în final fracturarea acesteia.

Alături de factorii temperatură [1,2], concentrație și *p*H-ul mediului corosiv [3,4] studiați mai intens pe cazul oțelurilor de mare rezistență mecanică, un rol important îl are și prezența în mediu a oxigenului asupra declanșării și întreținerii procesului coroziunii fisurante sub tensiune. Studiile anterioare [5,7] au indicat fisurarea și fracturarea unor astfel de oțeluri în medii ce conțin acid clorhidric sau clorură de sodiu cu adaos de acid acetic. Lucrarea de față se ocupă de rolul oxigenului în procesul de fracturare a unui oțel de mare rezistență mecanică, supus coroziunii fisurante sub tensiune în astfel de medii.

Partea experimentală

Studiile s-au efectuat pe un oțel carbon de mare rezistență mecanică, oțel C-75 (după API), a cărei compoziție, structură și rezistență mecanică la rupere (σ_r) este dată în tabelul 1.

Tensionarea epruvetelor de oțel C-75, a căror formă și dimensiune este redată în figura 1, pentru cele trei metode de studiu folosite în lucrare, s-a făcut cu ajutorul unor aparate tip Unisteel-Distington (Anglia), la sarcina constantă de 70% σ_r. Anterior fiecărei determinări, probele metalice au fost șlefuite mecanic pe hîrtie metalografică, pînă la granulație 800, după care au fost degresate în benzen la fierbere timp de 5 minute și apoi spălate cu acetonă.

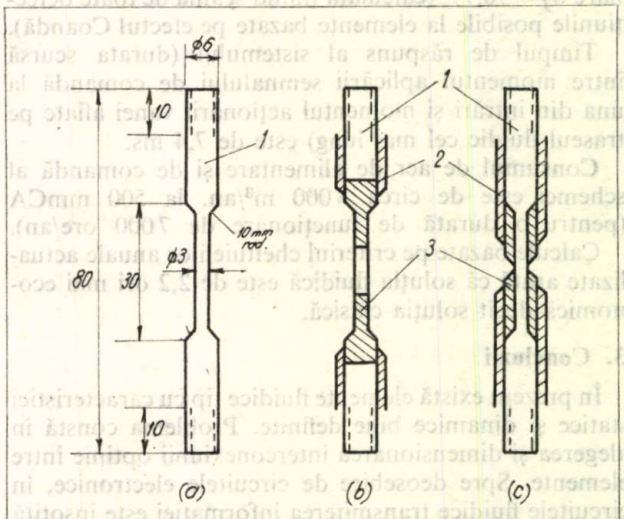


Fig. 1. Forma și dimensiunea epruvetelor de oțel:
1 — epruvetă; *2* — înveliș teflon; *3* — înveliș epoxi).
a — dimensiunea epruvetelor; *b* — epruvetă pentru trasarea curbelor potențial—timp; *c* — epruvetă pentru metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune.

Dr. ing. MIHAI V. POPA, ICECHIM, București. Centrul de chimie fizică.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA ȘI REZISTENȚA MECANICĂ LA RUPERE A OȚELULUI API GRAD C-75.

Compoziție chimică, %										Structura	σ_r, kgf/mm²
C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	V	Ni	Ti		
0,37	1,48	0,29	0,014	0,016	0,14	0,07	urme	—	—	troostită	75,00

Cele trei metode de studiu folosite în lucrare, au fost:

a. Metoda convențională: determinarea timpului de fracturare a oțelului supus coroziunii fisurante sub tensiune.

b. Metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, redată într-o lucrare anterioară [8]. Metoda constă în faptul că, curentul de dizolvare care însoțește fisurarea materialului metalic, poate fi măsurat prin legarea într-un montaj potențiostatic (figura 2), a unui microelectrod tensionat mecanic cu un macroelectrod netensionat, ambii fiind confecționați din materialul de studiat. Din curbele curent de dizolvare—timp și potențial—timp, înregistrate simultan prin această metodă, cînd microelectrodul făcut anod a fost menținut, cu ajutorul potențiostatului, la 0 mV față de macroelectrod ($E_a = E_c$), se pot obține:

— timpul de inițiere (t_i) al fisurilor: valoarea în timp la care curentul de dizolvare începe să crească;

— timpul de propagare al fisurilor (t_p): valoarea în timp la care creșterea curentului de dizolvare, ce însoțește propagarea fisurilor, are loc continuu;

— timpul de fracturare (t_f): valoarea maximului înregistrat în curba curent de dizolvare-timp;

— potențialul critic de inițiere ($E_{cr,i}$) și de propagare a fisurilor ($E_{cr,p}$): corespondentele lui t_i și t_p în curba potențial—timp, înregistrată simultan cu cea curent de dizolvare—timp, conform schemei electrice din figura 2.

c. Trasarea curbelor potențial—timp, folosind un montaj electric simplu cu un electrod de referință și un voltmetru electronic înregistrator. Din compararea valorii potențialului critic de propagare ($E_{cr,p}$) cu cea a potențialului staționar (E_S^0) al probei netensionate, determinată prin această metodă, se poate caracteriza gradul de susceptibilitate la coroziune fisurantă sub tensiune a materialului metalic [8].

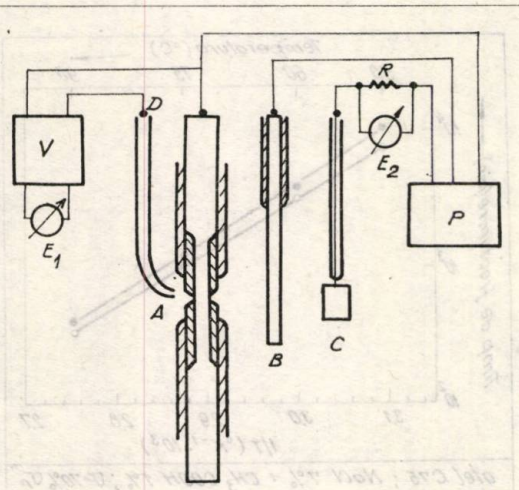


Fig. 2. Montajul electric folosit în metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune:
A — microelectrod tensionat mecanic; *B* — macroelectrod netensionat mecanic; *C* — contraelectrodul de platină; *D* — electrodul saturat de calomel (ESC); *R* — rezistență; *E* — înregistrator; *V* — voltmetru electronic *P* — potențiostat.

Soluțiile electrolitice folosite în acest studiu au fost preparate cu reactivi p.a și apă dublu distilată, constînd din HCl 18% și NaCl 7% (cu adaos de acid acetic 1%). Determinările s-au făcut la temperaturile de 25, 50, 60, 75 și 90 ± 1°C, în celula de sticlă din figura 3.

Pentru a urmări influența oxigenului în procesul coroziunii fisurante sub tensiune a oțelului studiat, determinările s-au efectuat în condițiile de aerare și dezaerare a soluțiilor corosive. Dezaerarea s-a realizat prin trecerea de argon peste strujitură de cupru, încălzită la 250°C (regenerată periodic în curent de hidrogen, la aceeași temperatură). Barbotarea cu argon în celulă a funcționat tot timpul determinării. Înaintea fiecărei determinări, soluțiile au fost preîncălzite la temperatura de lucru respectivă.

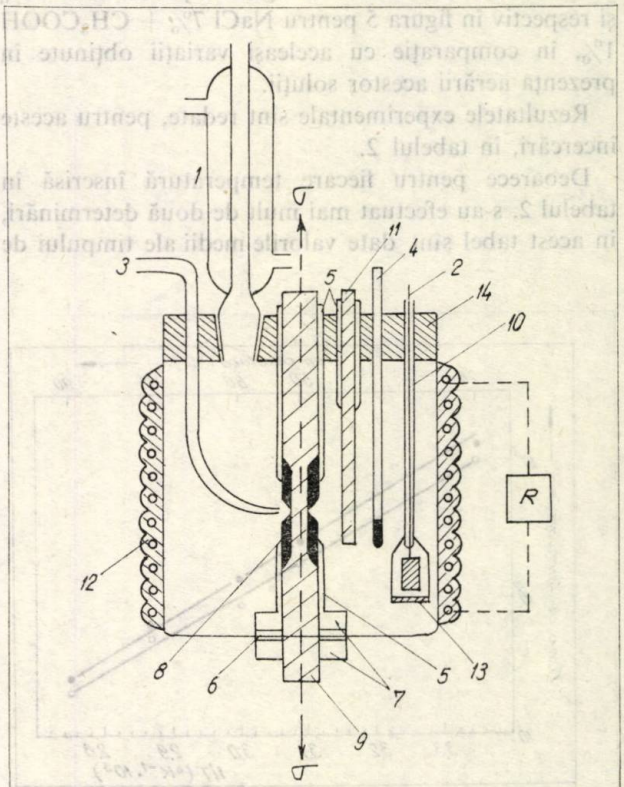


Fig. 3. Celula de lucru în încercările la sarcină constantă:
1 - coloană de răcire; *2* — electrod de platină; *3* — capilar Haber-Luggin; *4* — termometru de control; *5* — inveliș epoxi; *6* — garnituri; *7* — piuliță de strîngere; *8* — inveliș teflon; *9* — epruvetă; *10* — tub sticlă; *11* — macroelectrod; *12* — rezistență de încălzire; *13* — frită de gaz; *14* — dop etanșare; *R* — releu.

Tabelul 2

VALORILE EXPERIMENTALE ALE TIMPULUI DE FRACTURARE, ÎN ORE, OBȚINUTE PENTRU OȚELUL C-75 TENSIONAT LA 70%σ_r ÎN MEDIILE HCl 18% ȘI NaCl 7% + CH_3COOH 1%, ÎN CONDIȚII AERATE ȘI DEZAERATE, LA DIVERSE TEMPERATURI

Temperatură, °C		25	50	60	75	90
Mediul corosiv	$\bar{t}_f$	16,50	3,00	1,50	0,70	0,35
HCl 18%	no. det.	3	4	4	4	3
(aerat)	Δt_f	0,36	0,22	0,13	0,07	0,02
HCl 18%	$\bar{t}_f$	23,45	4,50	2,50	1,10	0,45
(dezaerat)	no. det.	2	3	3	2	2
	Δt_f	1,11	0,11	0,06	0,03	0,02
NaCl 7% + CH_3COOH 1%	$\bar{t}_f$	1266,40	127,95	55,00	18,50	6,00
(aerat)	no. det.	2	2	2	3	4
	Δt_f	9,90	4,05	4,80	2,53	0,45
NaCl 7% + CH_3COOH 1%	$\bar{t}_f$	> 2000,00	180,50	65,20	22,00	6,80
(dezaerat)	no. det.	2	2	3	3	3
	Δt_f	–	2,69	0,79	0,18	0,09

Rezultate experimentale

a. Studiile prin metoda convențională s-au efectuat în HCl 18% și în NaCl 7% + CH_3COOH 1%, în condiții de aerare și dezaerare cu argon, la tensiunea mecanică de 70% σ_r a oțelului C-75, la temperaturile 25–90°C.

Variațiile liniare log $t_f - 1/T$, obținute în condițiile de dezaerare, sînt redate în figura 4 pentru HCl 18% și respectiv în figura 5 pentru NaCl 7% + CH_3COOH 1%, în comparație cu aceleași variații obținute în prezența aerării acestor soluții.

Rezultatele experimentale sînt redate, pentru aceste încercări, în tabelul 2.

Deoarece pentru fiecare temperatură înscrisă în tabelul 2, s-au efectuat mai mult de două determinări, în acest tabel sînt date valorile medii ale timpului de fracturare ($\bar{t}_f$) și ale abaterii standard a acestuia (Δt_f), definite de relațiile:

$$\bar{t}_f = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} t_f^{(j)} \tag{1}$$

$$\Delta t_f = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N}(t_f^{(j)} - \bar{t}_f)^2}{N(N-1)}} \tag{2}$$

în care:

N – numărul de determinări asupra lui t_f la o anumită valoare a parametrului (temperatură) studiat;

$t_f^{(j)}$ – valoarea t_f determinată în măsurătoarea $j (j = 1, 2 \ldots N)$.

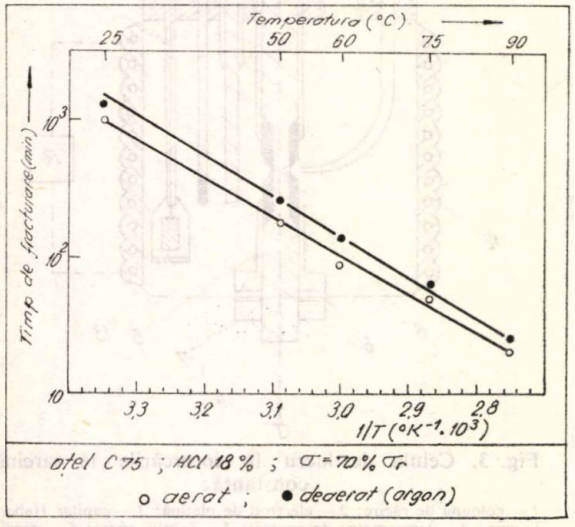


Fig. 4. Variația log $t_f - 1/T$ obținută pe oțel C-75 tensionat la 70% σ_r, în mediul de HCl 18%.

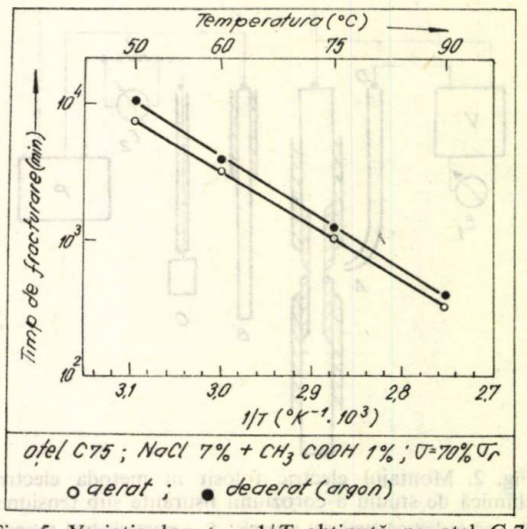


Fig. 5. Variația log $t_f - 1/T$ obținută pe oțel C-75 tensionat la 70% σ_r, în mediul de NaCl 7% + + CH_3COOH 1%.

Tabelul 3

VALORILE t_f, t_i, t_p, $E_{cr,i}$ ŞI $E_{cr,p}$ OBŢINUTE PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ DE STUDIU A COROZIUNII FISURANTE SUB TENSIUNE PE OŢELUL C-75 TENSIONAT LA 70% σ_r, ÎN HCl 18% ŞI NaCl 7% + CH_3COOH 1%, LA 90°C ÎN CONDIŢII AERATE ŞI DEZAERATE.

Mediul corosiv	t_f, h	t_i, h	t_p, h	$E_{cr,i}$ V	$E_{cr,p}$ V
HCl 18% (aerat)	1,05	0,90	0,15	−0,453	−0,453
HCl 18% (dezaerat)	2,28	1,88	0,40	−0,432	−0,432
NaCl 7% + CH_3COOH 1% (aerat)	6,91	6,30	0,61	−0,460	−0,464
NaCl 7% + CH_3COOH 1% (dezaerat)	7,80	7,00	0,80	−0,452	−0,458

Tabelul 4

VALORILE V_f, V_i ŞI V_p CALCULATE DIN DATELE METODEI ELECTROCHIMICE DE STUDIU A COROZIUNII FISURANTE SUB TENSIUNE PE OŢELUL C-75 STUDIAT

Mediul corosiv	V_f, mm/min	V_i, mm/min	V_p, mm/min
HCl 18% (aerat)	$47{,}61 \times 10^{-3}$	$55{,}55 \times 10^{-3}$	$333{,}33 \times 10^{-3}$
HCl 19% (dezaerat)	$21{,}92 \times 10^{-3}$	$26{,}59 \times 10^{-3}$	$125{,}00 \times 10^{-3}$
NaCl 7% + CH_3COOH 1% (aerat)	$7{,}23 \times 10^{-3}$	$7{,}93 \times 10^{-3}$	$81{,}96 \times 10^{-3}$
NaCl 7% + CH_3COOH 1% (dezaerat)	$6{,}41 \times 10^{-3}$	$7{,}14 \times 10^{-3}$	$62{,}50 \times 10^{-3}$

După cum se observă din compararea valorii t_f obţinută în prezenţa aerării cu cea în prezenţa dezaerării (tabelul 2), atît în mediul de HCl 18%, cît şi în mediul de NaCl 7% + CH_3COOH 1%, dezaerarea măreşte valorile timpului de fracturare a oţelului studiat, deci micşorează susceptibilitatea la coroziune fisurantă sub tensiune a oţelului C-75 la toate temperaturile studiate.

b. Încercările efectuate prin metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, pe cazul oţelului C-75 în mediul de HCl 18% sau în NaCl 7% + CH_3COOH 1%, atît în mediul aerat, cît şi dezaerat, la tensiuni mecanice 70% σ_r s-au efectuat la temperatura de 90°C. Variaţiile log. curent de dizolvare — timp şi potenţial — timp obţinute din aceste încercări, sînt prezentate în figurile 6 şi 7 pentru încercările în HCl 18% şi în figurile 8 şi 9 pentru cele în NaCl 7% + + CH_3COOH 1%, respectiv în condiţii aerate şi dezaerate.

Rezultatele experimentale obţinute din aceste reprezentări sînt redate în tabelul 3, prin valorile t_f, t_i şi t_p, $E_{cr,i}$ şi $E_{cr,p}$.

După cum se observă din acest tabel, valorile t_f, t_i şi t_p cresc în mediul dezaerat faţă de aceleaşi valori din mediul aerat. De asemenea, valorile $E_{cr,i}$ şi $E_{cr,p}$ scad în valori electronegative în condiţiile dezaerate faţă de cele aerate. Acest lucru este mai bine exemplificat prin calcularea vitezelor de fracturare (V_f), de iniţiere (V_i) şi de propagare a fisurilor (V_p),

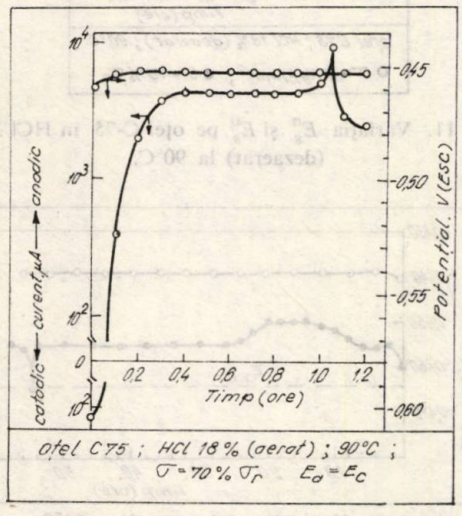


Fig. 6. Variaţia log. curent de dizolvare — timp şi potenţial — timp obţinută prin metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, pentru oţelul C-75 tensionat la 70% σ_r în mediul de HCl 18% (aerat) la 90°C.

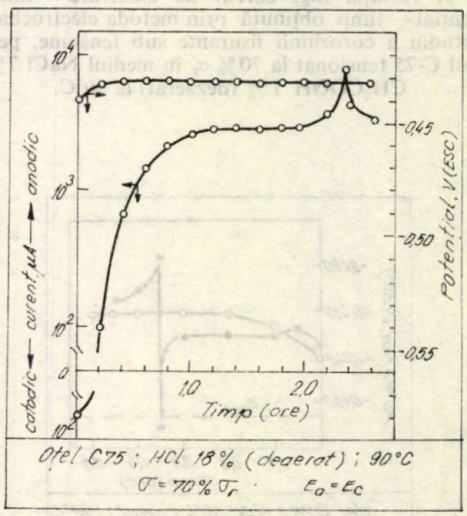


Fig. 7. Variaţia log. curent de dizolvare — timp şi potenţial—timp obţinută prin metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, pentru oţelul C-75 tensionat la 70% σ_r în mediul de HCl 18% (dezaerat) la 90°C.

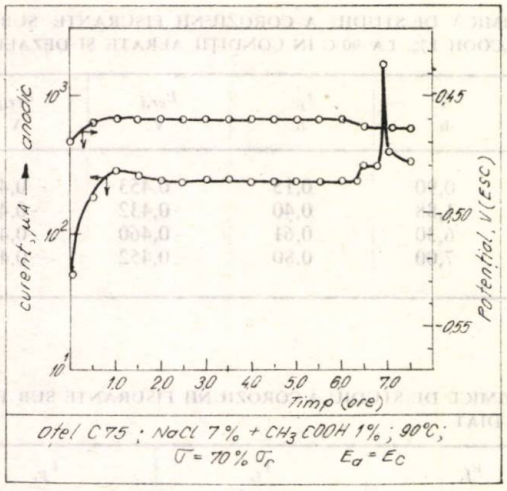


Fig. 8. Variația log. curent de dizolvare — timp și potențial—timp obținută prin metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, pentru oțelul C-75 tensionat la 70% σ_r în mediul de NaCl 7% + CH_3COOH 1% (aerat) la 90°C.

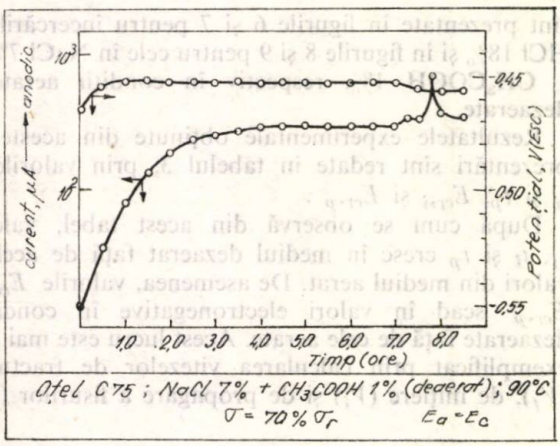


Fig. 9. Variația log. curent de dizolvare — timp și potențial — timp obținută prin metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune, pentru oțelul C-75 tensionat la 70% σ_r în mediul NaCl 7% + CH_3COOH 1% (dezaerat) la 90°C.

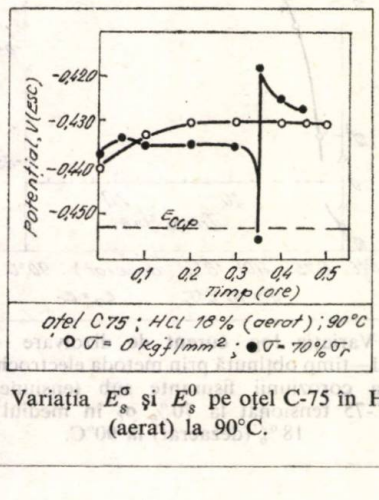


Fig. 10. Variația E_s^σ și E_s^0 pe oțel C-75 în HCl 18% (aerat) la 90°C.

date în tabelul 4, pe baza relațiilor:

$$t_f = t_i + t_p \quad (3)$$

$$V_f = l_0/t_f \quad (4)$$

în care:

l_0 este diametrul probei metalice, în mm (în cazul de față 3 mm).

Din relațiile (3) și (4) se obține:

$$V_f = (V_i + V_p)t_i t_p / t_f^2 \quad (5)$$

Din tabelul 4 se observă mai bine eficacitatea dezaerării mediului, prin aceea că, vitezele V_f, V_i și V_p scad în mediul dezaerat față de cele în mediul aerat.

Pentru a evidenția mai bine rolul dezaerării în reducerea susceptibilității oțelului C-75 la coroziune fisurantă sub tensiune, în mediile studiate, se vor corela valorile $E_{cr,p}$ din tabelul 3 cu valorile potențialului staționar al probei netensionate (E_s^0) obținute din:

c. Trasarea curbelor potențial — timp. Aceste încercări s-au făcut în aceleași condiții de aerare și mediu ca în determinările efectuate prin metoda electrochimică de studiu a coroziunii fisurante sub tensiune. Variația potențialelor staționare ale probelor tensionate (E_S^σ) și netensionate (E_S^0), sînt redate în figurile 10 și 11 pentru mediul de HCl 18% și în figurile 12 și 13 pentru mediul de NaCl 7% + CH_3COOH 1%, respectiv în medii aerate și dezaerate.

Valorile experimentale obținute pentru aceste potențiale staționare, sînt date în tabelul 5.

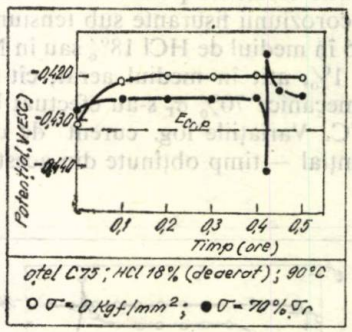


Fig. 11. Variația E_s^σ și E_s^0 pe oțel C-75 în HCl 18% (dezaerat) la 90°C.

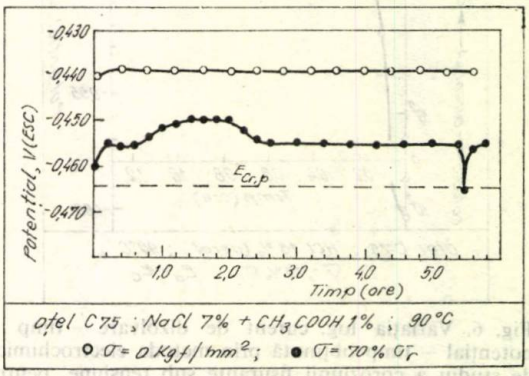


Fig. 12. Variația E_s^σ și E_s^0 pe oțel C-75 în NaCl 7% + + CH_3COOH 1% (aerat) la 90°C.

Tabelul 5

VALORILE t_f, E_s^0 ŞI E_s^σ OBŢINUTE DIN TRASAREA CURBELOR POTENŢIAL—TIMP PE OŢELUL C-75 ÎN MEDIUL HCl 18% (AERAT ŞI DEYAERAT) ŞI ÎN NaCl 7% + CH_3COOH 1% (AERAT ŞI DEZAERAT).

Mediul corosiv	t_{fh}	E_s^0,	E_s^σ,
HCl 18% (aerat)	0,35	−0,430	−0,435
HCl 18% (dezaerat)	0,42	−0,420	−0,425
NaCl 7% + CH_3COOH 1% (aerat)	5,46	−0,439	−0,455
NaCl 7% + CH_3COOH 1% (dezaerat)	6,70	−0,435	−0,445

Pe baza diferenţelor $|E_{cr,p}| - |E_S^0|$, obţinute din datele tabelelor 3 şi 5 se poate observa că, diferenţele mai mari se obţin în mediile aerate, aceasta dovedind că susceptibilitatea oţelului C-75 este mai mare în mediul aerat decît în cel dezaerat, la coroziune fisurantă sub tensiune.

Această concluzie este confirmată de determinările convenţionale de timp de fracturare, cît şi de cele potenţial — timp sau de cele obţinute prin metoda de studiu electrochimică a coroziunii fisurante sub tensiune, toate aceste determinări arătînd rolul important pe care îl are oxigenul în declanşarea şi întreţinerea procesului de coroziune fisurantă sub tensiune.

Concluzii

Studiul privind rolul oxigenului în procesul coroziunii fisurante sub tensiune a oţelului carbon slab aliat C-75 a arătat că:

— dezaerarea mediului corosiv (HCl 18% sau NaCl 7% + CH_3COOH 1%) măreşte valorile timpului de fracturare, deci micşorează susceptibilitatea la fracturare, studiată prin toate cele trei metode;

— încercările efectuate prin metoda de studiu electrochimică a coroziunii fisurante sub tensiune, au arătat valori mai ridicate atît ale timpului de fracturare, cît şi a celui de iniţiere sau propagare a fisurilor şi valori mai electropozitive ale potenţialelor critice de iniţiere şi propagare a acestora în mediile dezaerate faţă de cele aerate.

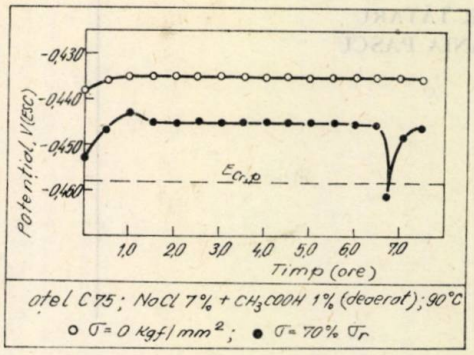


Fig. 13. Variaţia E_s^σ şi E_s^0 pe oţel C-75 în NaCl 7% + + CH_3COOH 1% (deraerat) la 90°C.

Bibliografie

1. BASTIEN, P. G., „Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fractures", ed. T. N. Rhodin, Ibterscience, New York, 1959, p. 311.
2. BHATT, H. J. şi PHELPS, E. H. Corrosion 17, nr. 9, 1961, p. 430 t.
3. HUMPRIES, M. J. şi PARKINS, R. N. Corrosion Sci. 7, nr. 11, 1967, p. 747.
4. LOGINOW, A. W. şi BATES, I. F., Corrosion 25, nr. 11, 1969, p. 15.
5. RADOVICI, O. şi POPA M. V., Rev. chim. 26, nr. 8, 1975, p. 672.
6. POPA, M. V. Rev. chim. 27, nr. 7, 1976, p. 603.
7. POPA, M. V., Mine, petrol şi gaze 29, nr. 5, 1978, p. 229.
8. POPA. V.M, Rev. chim, 29, nr. 6, 1978, p. 569.

Intrat în redacţie: 24. X. 197S

MIHAELA-LUMINIȚA URSEA
SEVER TĂTARU
MELANIA PASCU

Separarea uraniului prin extracție cu Alamina-336

C.Z. 546.791

S-a cercetat extracția U(VI) din soluții apoase de H_2SO_4 cu Alamina-336 în xilen în funcție de pH-ul soluției apoase, concentrația ionului UO_2^{2+}, concentrația Alaminei-336 și concentrația unor ioni metalici.

Extracția uraniului scade cu creșterea pH-ului și crește cu creșterea concentrației Alaminei și a UO_2^{2+}.

S-a analizat un amestec conținînd U(VI), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II) și Mo(VI) pentru a cerceta separarea acestor ioni cu Alamina-336.

Rezultatele obținute arată că U(VI) poate fi extras cantitativ din soluția de H_2SO_4 și deci se poate separa de Fe(III), Mn(IV), Cu(II), Ni(II). Uraniul nu poate fi separat de Mo(VI) care este de asemenea extras de Alamina-336.

The extraction of U(VI) from H_2SO_4 aqueous solutions by Alamine-336 in xylene was investigated as a function of the pH of the aqueous solution, the UO_2^{2+}, Alamine-336 and several metal ion concentrations.

The uranium extraction decreases with the increase in pH and increases with the increase in Alamine — 336 and UO_2^{2+} concentration. The mixtures of U(VI) with Fe(III), Mn(IV), Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mo(VI) were analysed to test the separation of such ions with Alamine-336.

The experimental data show that U(VI) may be quantitatively extracted from H_2SO_4 solution and therefore it may be separated from Fe(III) Mn(IV), Cu(II) and Ni(II) but it cannot be separated from Mo(VI) which is also extracted with Alamine-336.

Были исследовани экстракция U(VI) из водных растворов H_2SO_4 с Аламином-336 в ксилене в зависимости от pH водного раствора, концентрация иона UO_2^{2+}, концентрация Аламины — 336 и концентрация некоторых металических ионов.

Экстракция урана снижается с ростом pH и возрастает с ростом концентрации аламины и UO_2^{2+} Аналиаировалась одна смесь которая содержит Уран (VI) Железо (III), Медь (II), Кобальт (II), Никель (II) и Молибден (VI) для исследования отделения этих ионов с Аламином-336.

Полученные результаты показывают что Уран (VI) может быть количественно извлечен из раствора H_2SO_4 и в этом случае может быть отделен от Железа (III) Манганец (IV), Медь (II), Никель (II). Уран не может быть отделен от Молибдена (VI) который также извлечен из Аламина-336.

Aminele au o largă utilizare pentru extracția uraniului, și a unor metale rare precum și pentru prelucrarea reziduurilor reactoarelor nucleare [1—3].

Pentru separarea și concentrarea uraniului se folosesc pe scară industrială, în special amine cu lanț lung: tri-*n*-octilamina (TOA) și dodecilamina (DDA) [4—8].

Apariția în ultimul timp a unor reactivi noi utilizabili pentru extracția lichid — lichid, cum este Alamina-336 denumită și tricaprilamina (catena alchilică este mai ales octil și decil $N[(CH_2)_{7-11} - CH_3]_3$) produsă de General Mills Inc. a condus la folosirea acesteia pentru separarea uraniului [9, 10].

În această lucrare autorii studiază condițiile optime de extracție a uraniului în vederea separării din soluții sulfurice de ionii care sînt prezenți alături de uraniu.

Partea experimentală

Materiale și aparate

— Soluții de sulfat de uranil de titru cunoscut și $pH = 1$.

— Soluții de Alamină-336 de diferite concentrații în benzen, toluen, xilen, kerosen.

Dr. chim. MIHAELA-LUMINIȚA URSEA, dr. ing. SEVER TĂTARU și ing. MELANIA PASCU, Centrul de cercetări și proiectări pentru metale radioactive, Măgurele.

— Soluții de vanadat de amoniu NH_4VO_3, Arsenazo III, $K_2Cr_2O_7$, arsenit-nitrit, dimetilglioximă, α-nitrozo-β-naftol, NH_4SCN.

— Soluții cu titru cunoscut de sulfați de: Fe(III), Mn(IV), Cu(II), Ni(II), Co(II) și molibdat de amoniu.

— Spectrofotometru SPECORD UV-VIS Carl Zeiss Jena.

— *p*H-metru Radelkis OP-205, Polarograf IP-60.

Determinarea cantitativă a elementelor studiate s-a realizat cu ajutorul următoarelor metode: volumetric prin titrare cu vanadat de amoniu și spectrofotometric cu Arsenazo III pentru uraniu; volumetric cu $K_2Cr_2O_7$ pentru fier; volumetric cu arsenit-nitrit pentru mangan, polarografic pentru cupru; gravimetric cu dimetilglioximă pentru nichel; spectrofotometric cu α-nitrozo-β-naftol pentru cobalt; spectrofotometric cu NH_4SCN pentru molibden.

Studiile de extracție s-au efectuat în pîlnii de separare la raportul organic apos O:A = 1:1 (în volume), timpul de contactare fiind de 5 minute.

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de separare a uraniului de o serie de elemente din soluții sulfurice, s-a urmărit influența concentrației de uraniu din soluția apoasă, influența concentrației aminei, influența *p*H-ului fazei apoase asupra extracției uraniului.

Pentru determinarea modului în care concentrația uraniului din soluția apoasă influențează extracția, s-au utilizat soluții de sulfat de uranil de titru cunoscut și *p*H = 1 și soluții 5% de Alamină-336 în benzen, toluen, xilen și kerosen. Se constată că indiferent de diluantul utilizat pentru Alamina-336 valorile coeficienților de distribuție a uraniului cresc odată cu creșterea concentrației uraniului din soluția inițială pînă la 5 mg U/ml după care încep să scadă (figura 1). Fenomenul se explică prin creșterea concentrației uraniului în epuizatul apos pe măsura saturării fazei organice, ca urmare a cantității de metal mai mare din soluția inițială.

Analizînd figura 1 reiese că distribuția cea mai favorabilă a uraniului se întîlnește în cazul utilizării benzenului și xilenului ca agenți de diluție ai aminei cînd D_u are valoarea maximă 499 (pentru 5 mgU/ml).

Rezultatele cercetării influenței concentrației aminei asupra extracției uraniului din soluții de sulfat de uranil cu titrul 4,8 mg U/ml și *p*H = 1 prezentate în

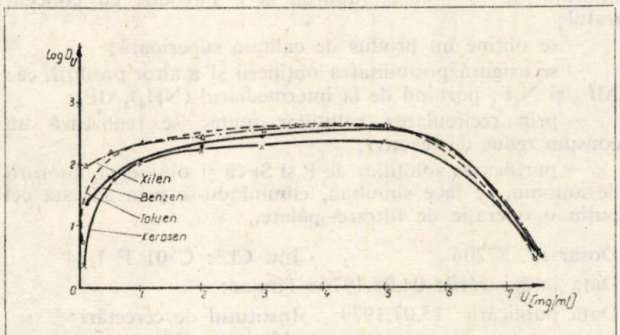


Fig. 1. Dependența coeficienților de distribuție a uraniului în funcție de concentrația acestuia în faza apoasă.

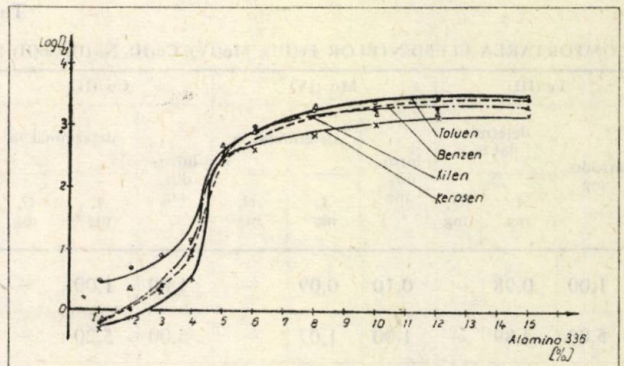


Fig. 2. Dependența coeficienților de distribuție a uraniului în funcție de concentrația Alaminei-336.

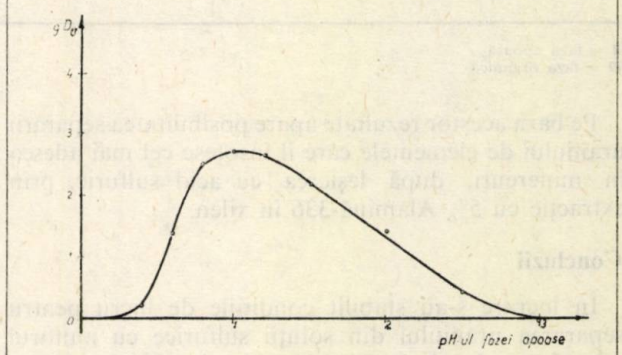


Fig. 3. Influența *p*H-ului fazei apoase asupra extracției uraniului cu Alamina-336.

figura 2 arată o creștere a coeficienților de distribuție a uraniului odată cu creșterea concentrației aminei în diluant indiferent de natura acestuia.

Creșterea coeficienților de distribuție este relativ lentă pentru solvenții conținînd pînă la 4% Alamină-336, după care valorile acestora cresc apreciabil.

În vederea stabilirii influenței *p*H-ului fazei apoase asupra extracției uraniului s-au utilizat de asemenea soluții de sulfat de uranil cu titrul de 4,8 mg/ml și *p*H variabil.

Rezultatele prezentate în figura 3 arată că extracția uraniului cu 5% Alamină-336 în xilen este optimă la *p*H = 1 și scade pe măsură ce *p*H-ul fazei apoase crește pînă la valoarea 2,5. Începînd cu *p*H = 3 extracția uraniului este nulă.

În continuare s-a cercetat extracția uraniului din soluții de sulfat de uranil cu 5% Alamină-336 în xilen în prezența Fe(III), Mn(IV), Cu(II), Ni(II), Co(II) și Mo(II).

În acest scop s-au introdus în soluția de sulfat de uranil (4,8 mg U/ml) cantități cunoscute din ionii studiați.

După extracție elementul cercetat s-a determinat cantitativ după separarea celor două faze atît în faza apoasă rămasă după extracție, cît și în faza organică.

Din analiza rezultatelor cuprinse în tabelul 1 se poate observa că molibdenul (VI) este singurul care se extrage împreună cu uraniul în Alamina-336, celelalte elemente rămînînd integral în soluția apoasă inițială.

Tabelul 1

COMPORTAREA ELEMENTELOR Fe(III), Mn(IV), Cu(II), Ni(II), Co(II) ŞI Mo(VI) LA EXTRACŢIA URANIULUI CU 5% ALAMINA-336 ÎN XILEN

Fe (III)			Mn (IV)			Cu (II)			Ni(II)			Co(II)			Mo (VI)		
introdus, mg	determinat în		introdus, mg	determinat în		introdus, mg	determinat în		introdus, mg	determinat în		introdus, mg	determinat în		introdus, mg	determinat în	
	A, mg	*O*, mg		*A*, mg	*O*, mg		*A*, mg	*O*, mg		*A*, mg	*O*, mg		*A*, mg	*O*, mg		*A*, mg	*O*, mg
1,00	0,98	—	0,10	0,09	—	1,00	1,00	—	0,50	0,48	—	0,50	0,47	—	0,10	0,01	0,09
5,00	4,89	—	1,00	1,07	—	5,00	5,20	—	1,50	1,50	—	1,50	1,51	—	0,50	0,01	0,49
10,00	10,02	—	2,00	2,00	—	10,00	9,88	—	3,00	3,18	—	3,00	2,98	—	1,00	0,01	0,99
20,00	19,96	—	5,00	4,98	—	12,50	12,53	—	—	—	—	—	—	—	1,50	0,01	1,49

A = faza apoasă
O = faza organică

Pe baza acestor rezultate apare posibilitatea separării uraniului de elementele care îl însoţesc cel mai adesea în minereuri, după leşierea cu acid sulfuric, prin extracţie cu 5% Alamină-336 în xilen.

Concluzii

În lucrare s-au stabilit condiţiile de lucru pentru separarea uraniului din soluţii sulfurice cu ajutorul schimbătorului de ioni lichid „Alamina-336".

Din cercetările efectuate a rezultat că extracţia optimă a uraniului are loc din soluţii sulfurice cu pH = 1 conţinînd pînă la 5 mg U/ml.

Datele experimentale atestă utilizarea Alaminei-336 pentru separarea şi purificarea uraniului din soluţii sulfurice complexe conţinînd pe lîngă U(VI), Fe(III), Mn(IV), Cu(II), Ni(II) şi Co(II) dar nu şi pentru separarea uraniului de molibden.

Bibliografie

1. SATO TAIHI, J. Appl. Chem. **16**, nr. 5, 1966, p. 143.
2. SHEVCHUK, I. A., PALII, A. I., Zh. Neorg. Khim. **21**, nr. 2, 1976, p. 511.
3. THOMAS, R., Solvent extr. Proc. Int. Solvent Extr. Conf. **2**, 1971, p. 1188.
4. DEPTULA, C., Nukleonika **12** nr. 10, 1967, p. 941.
5. DEPTULA, C., MINC, C., J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, nr. 1, 1967, p. 221.
6. JUZNIC, V., FEDINA, S., Mikrochim. Acta **1**, 1974, p. 39.
7. KUZINA, M. G., LIPOVSKII, A.A., Radiokhimiya **12**, nr. 2, 1970, p. 393.
8. LIPOVSKII, A. A., NIKITINA, S. A., Zh. Neorg. Khim. **14**, nr. 8, 1969, p. 2162.
9. ADAM J., PRIBIL, R., Collect. Czech. Chem. Commun **37**, nr. 1. 1972, p. 129.
10. PAKALRES, P., Mc. ALLISTER BLANKA, R., Anal. Chim. Acta **92**, nr. 1, 1972, p. 207.

Intrat în redacţie: la 10. IV. 1980.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBŢINERE A CRIOLITEI DIN CONCENTRATE CU FLUOR

Brevet R.S.R. nr. 67958

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a criolitei din concentratele cu fluor, rezultate de la fabricarea îngrăşămintelor complexe prin atac nitric.

Procedeul de obţinere a criolitei din concentrate cu fluor, constă în faptul că, concentratul cu fluor solubilizat cu soluţie mumă în proporţie de 1,1 : 2,0, la temperatura de 70 — 80°C se purifică prin barbotare cu amoniac gazos adăugat în proporţie de 1,2 — 1,9 faţă de siliciul şi fosforul din soluţie, şi pulbere de oxid de zinc în proporţie de 1,03 — 1,16 faţă de P_2O_5 din soluţie, pînă la pH = 7,0 — 7,6; se răceşte suspensia pînă la temperatura de 30°C, apoi impurităţile se filtrează, iar filtratul se aduce în contact cu o soluţie saturată de sulfat de aluminiu la pH = 4; se filtrează suspensia, filtratul se recirculă la faza de solubilizare, iar precipitatul se suspendă în soluţie de carbonat de sodiu 20%; se filtrează, iar turta de filtru se spală, se usucă la 105°C şi se calcinează la 600°C.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se valorifică fluorul din industria îngrăşămintelor complexe prin atac nitric, cu un randament global de recuperarea fluorului de 75 — 86%, raportat la F introdus cu concentratul;

— se obţine un produs de calitate superioară;

— se asigură posibilitatea obţinerii şi a altor produşi, ca: AlF_3 şi N_4F, pornind de la intermediarul $(NH_4)_3AlF_6$;

— prin recircularea soluţiilor mume se realizează un consum redus de reactivi;

— purificarea soluţiilor de P şi Si ca şi obţinerea fluorurii de amoniu, se face simultan, eliminîndu-se prin aceasta cel puţin o operaţie de filtrare-spălare.

Dosar nr. 87206 Int. Cl.²: C 01 F 7/54
Data înregistrării: 04.08.1976 Titular:
Data publicării: 15.07.1979 Institutul de cercetări chimice — Bucureşti

DUMITRU COSTACHE
GEORGETA MARIANA COSTACHE

Studiul cinetico-analitic al reacției dintre acidul 4-hidroxi-3-carboxi-fenilazo-3′-3″-dimetil-4′-4″-bifenilen-azo-2‴-cromotropic și apă oxigenată

C.Z. 543.062:546.73

Se studiază sistemul catalitic apă oxigenată — cobalt — colorant 1. După stabilirea ordinului de reacție în vederea aplicării corecte a relațiilor cinetice corespunzătoare, se determină constanta de viteză, se calculează valorile acestei constante în funcție de concentrația cobaltului, se urmărește influența temperaturii asupra constantei de viteză la o probă cu o concentrație cunoscută de catalizator. Pentru aplicarea acestui studiu la determinările analitice cantitative ale cobaltului, se urmărește variația vitezei de reacție în funcție de pH-ul soluției sau în funcție de concentrația reacțiilor. Cobaltul se determină folosind metoda tangentelor, în intervalul de concentrație $2{,}26 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³ — $22{,}60 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³. Se studiază în continuare influența ionilor străini, precum și reproductibilitatea metodei.

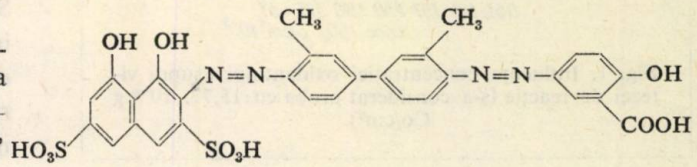
The catalytic system hydrogen peroxide-cobalt-dyestuff 1 is studied. After the determination of the reaction order in view of the correct application of the corresponding kinetic relationships, the rate constant k was determined and the values of this constant were estimated depending on the concentration of cobalt. The influence of temperature was also followed on the rate constant in a sample with a determined concentration of the catalysing agent. For the application of this method to the quantitative analytical determinations of cobalt, the variation of the reaction rate was followed depending on the pH of the solution or on the concentration of the reacting agents. Employing the method of the tangents, it was possible to determine kinetically the amounts of cobalt between 2.26×10^{-9} *g Co/cm³ and* 22.60×10^{-9} *g Co/cm³. The influence of foreign ions was studied as well as the repeatibility of the method.*

Изучается каталитический систем перекись водорода — кобальт краситель I. После установления порядка реакции в виду правильного применения кинетических соответствующих, связей определяется константа скорости, рассчитываются значения этих констант по отношению к концентрации кобальта, наблюдается за влиянием температуры на константую скорость на одной пробы имея знакомую концентрацию катализатора. Для внедрения этого изучении при аналитических количественных определении кобальта, наблюдается вариация скорости реакции в зависимости от pH раствора или же в зависимости от концентрации реакции. Кобальт определяется использовая метод тангенсов, в промежутке концентрации $2{,}26 \cdot 10^{-9}$ g Co/см³ — $22{,}60 \cdot 10^{-9}$ g Co/см³. Изучается влияние посторонных ионов а также воспризводимость метода.

Se cunosc în literatura de specialitate lucrări în care pe baza efectului catalitic al unor ioni asupra unor reacții chimice, se poate determina cantitativ concentrația acestor ioni. Metodele care folosesc caracterul catalitic pentru determinări de concentrație se numesc metode catalimetrice sau metode cinetice pentru că se bazează pe măsurări de viteză de reacție. Viteza de reacție este un parametru ce se află, față de concentrația catalizatorului într-o relație de proporționalitate.

Cobaltul are caracter catalitic specific asupra reacțiilor de oxidare cu apă oxigenată în mediu alcalin a coloranților organici care au în molecula lor două grupări hidroxil în poziția orto [1—4] sau o grupare hidroxil în poziția orto față de o grupare azo [5—11].

În această lucrare se studiază cinetica reacției dintre apă oxigenată și acidul 4-hidroxi-3-carboxi-fenilazo-3′-3″-dimetil-4′-4″-bifenilenazo-2‴-cromotropic definit în continuare colorant 1, și a cărui formulă chimică este următoarea:



Dr. chim. DUMITRU COSTACHE și ing. GEORGETA M. COSTACHE, Institutul politehnic – București. Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Reactivii

Soluția de reactiv a fost obținută prin dizolvarea în 100 cm^3 apă a 0,060 g acid.

Apa oxigenată, preparată din perhidrol a avut concentrația de 6,25% stabilită prin titrare cu permanganat de potasiu în mediu acid.

Oxidarea reactivului de către apa oxigenată a avut loc în mediu alcalin obținut prin dizolvarea a 5 g acid boric Sörensen în 1000 cm^3 soluție NaOH 0,4 N.

Soluția de cobalt a fost obținută din cobalt metalic spectral pur prin dizolvarea în acid sulfuric diluat și prin diluări succesive, s-a ajuns la o concentrație de $5{,}65 \cdot 10^{-8}$ g Co/cm^3.

Pentru obținerea soluțiilor s-a folosit apă deionizată.

Aparatură

S-a lucrat cu spectrofotometrele Py-Unicam-800 și Py-Unicam 1800, la $\lambda = 533$ nm.

Modul de lucru

În baloane de 25 cm^3, s-a preparat amestecul de fotometrat prin adăugarea succesivă a soluțiilor-tampon, soluția de reactiv, apa oxigenată și cantități variabile de cobalt.

Se aduce la semn cu apă deionizată, se pornește cronometrul, se agită conținutul balonului aproximativ un minut, după care este trecut în cuva spectrofotometrului. În cuva pentru proba-martor se pune apă întrucît produsele de reacție sînt incolore.

Concentrațiile soluțiilor în cuvă sînt următoarele:

Reactiv	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3
Apă oxigenată	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3
Cobalt	$2{,}26 \cdot 10^{-9} - 22{,}60 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm^3

Concentrația apei oxigenate, precum și aciditatea mediului de reacție influențează puternic asupra vitezei de reacție, așa cum rezultă din figurile 1 și 2.

Din figura 1 se vede că viteza de reacție crește continuu odată cu creșterea concentrației oxidantului, dar există un palier între $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ g H_2O_2/cm^3 și 3,75 g H_2O_2/cm^3 domeniu în care viteza de reacție rămîne constantă. Din figura 2 rezultă că această viteză de reacție are o valoare maximă în domeniul de *p*H cuprins între *p*H = 11 și *p*H = 13.

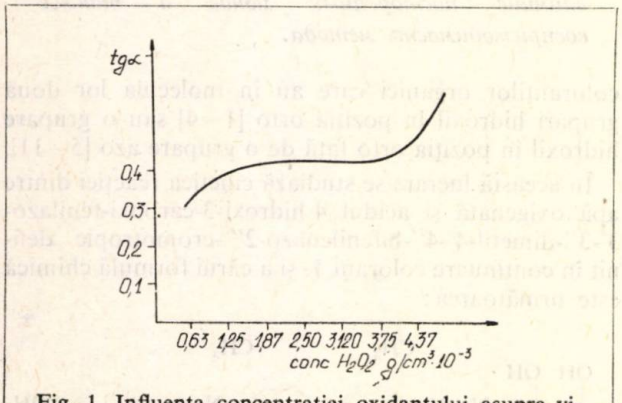


Fig. 1. Influența concentrației oxidantului asupra vitezei de reacție (s-a considerat proba cu 15,77. 10^{-9} g Co/cm^3).

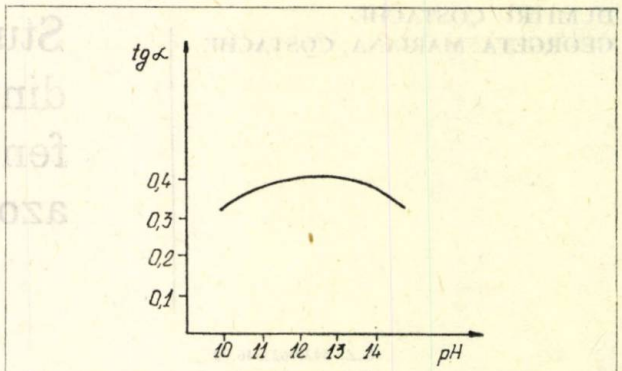


Fig. 2. Influența *p*H-lui mediului asupra vitezei de reacție (s-a considerat proba cu 15,77. 10^{-9} g Co/cm^3)

Discuții

Viteza reacției de oxidare a colorantului 1 de către apa oxigenată în mediu alcalin poate fi descrisă de către ecuația corespunzătoare reacțiilor de ordinul întîi, și anume:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \qquad (1)$$

Concentrația reactantului și densitatea optică a sa se află într-o relație de proporționalitate (legea Lambert-Beer-Bougner), deci dacă se efectuează înlocuirile necesare se obține:

$$\ln \frac{D_0}{D} = k_1 t \qquad (2)$$

sau

$$\ln D = \ln D_0 - kt \qquad (3)$$

unde:

D_0 este densitatea optică la momentul inițial;
D — densitatea optică la un moment oarecare.

Deși în amestecul de reacție se găsesc trei componenți (reactivul organic colorat, apa oxigenată și ionii de cobalt), reacția nu este de ordinul trei, așa cum s-ar părea, ci este o reacție pseudounimoleculară pentru că concentrația apei oxigenate se află într-un mare exces (de o sută de ori mai mare decît concentrația reactivului) și deci din punct de vedere practic nu se consumă, iar ionii de cobalt au caracter catalitic și deci se găsesc la sfîrșit în aceeași cantitate. Faptul că valorile densităților optice reprezentate în coordonate semilogaritmice în funcție de timp se înscriu pe o linie dreaptă este o dovadă că ordinul de reacție este unu în raport cu colorantul organic.

Datele experimentale sînt prezentate în tabelul 3. Sînt redate aici valorile densităților optice citite la interval de două minute. Citirile se efectuează pînă la minutul 20. Se observă că densitatea optică scade mai rapid în probele unde cantitatea de cobalt este mai mare.

Pentru a putea întocmi graficul de etalonare s-au reprezentat aceste valori în funcție de timp în figura 3 și conform cu relația (3) se obțin linii drepte.

Constanta de viteză k, se calculează cu ajutorul relației:

$$k = 2{,}303 \frac{\log D_1 - \log D_2}{t_2 - t_1} \qquad (4)$$

unde D_1 și D_2 sînt două valori ale densității optice la două momente t_1 și t_2. Valorile constantei de viteză pentru diferite concentrații de catalizator se dau în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII DE CATALIZATOR (LA $T = 293°K$)

Concentrația Co, g/cm³ 10^{-9}	—	2,26	4,52	11,30	15,77	22,60
$k \cdot 10^{-2}$, min^{-1}	0,691	1,313	1,612	3,224	4,145	5,066

Tabelul 2

VARIAȚIA CONSTANTEI DE VITEZĂ k ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (ÎN PROBA CU 2,26 10^{-9} g Co/cm³)

$T°$	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$, min^{-1}	0,743	1,313	2,073	2,912	3,854

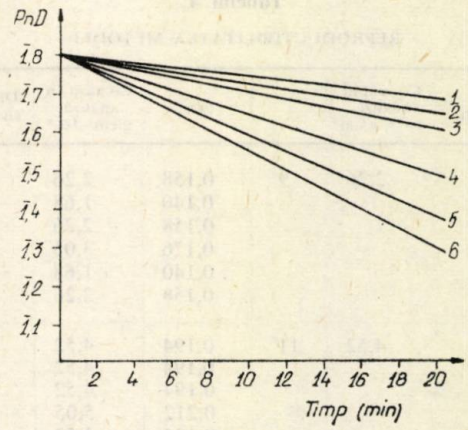


Fig. 3. Variația valorii ln D în funcție de timp: *1* — reacție necatalitică; *2* — 2,26 10^{-9} g Co/cm³; *3* — 4,52. 10^{-9} —g /cm³; *4* — 11,30 10^{-9} g Co/cm³; *5* — 15,77 · 10^{-9} g Co/cm³; *6* — 22,60 · 10^{-9} g Co/cm³.

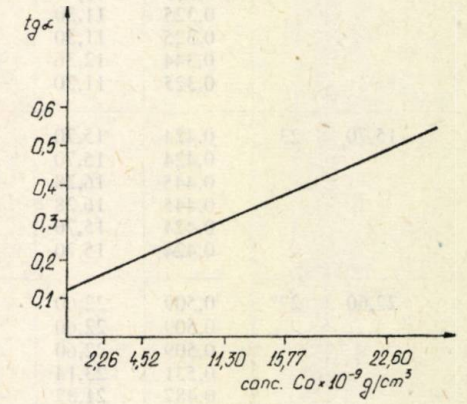


Fig. 4. Variația mărimii tg α în funcție de concentrația catalizatorului.

Tabelul 3

VALORILE DENSITĂȚILOR OPTICE ÎN FUNCȚIE DE TIMP LA CONCENTRAȚII DIFERITE DE CATALIZATOR

FĂRĂ CATALIZATOR (REACȚIA NECATALITICĂ)										
t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
D	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57	0,55	0,53	0,50	0,48
CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI $2.26 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³										
t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
D	0,61	0,59	0,58	0,56	0,54	0,52	0,51	0,48	0,45	0,43
CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI $4{,}52 \cdot 14^{-9}$ g Co/cm³										
t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
D	0,60	0,58	0,57	0,54	0,51	0,49	0,46	0,44	0,43	0,41
CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI $11{,}30 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³										
t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
D	0,59	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41	0,38	0,36	0,34	0,31
CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI $15{,}77 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³										
t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
D	0,57	0,53	0,47	0,43	0,39	0,36	0,32	0,29	0,26	0,24
CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI $22{,}60 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³										
t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
D	0,56	0,50	0,44	0,40	0,36	0,32	0,28	0,25	0,23	0,19

Tabelul 4

REPRODUCTIBILITATEA METODEI

Nr. de terminări	Co luat în analiză, 10^{-9} g/cm³	α°	tg α	Co găsit în analiză, g/cm³ 10^{-9}	Diferența, g/cm³ 10^{-9}
	2,26	9°	0,158	2,26	—
1			0,140	1,68	−0,58
2			0,158	2,26	—
3			0,176	3,05	+0,79
4			0,140	1,68	−0,58
5			0,158	2,26	—
	4,52	11°	0,194	4,52	—
1			0,194	4,52	—
2			0,194	4,52	—
3			0,212	5,05	+0,53
4			0,194	4,52	—
5			0,212	5,05	+0,53
	11,30	18°	0,325	11,30	—
1			0,305	10,74	−0,56
2			0,325	11,30	—
3			0,325	11,30	—
4			0,344	12,36	+1,06
5			0,325	11,30	—
	15,70	23°	0,424	15,70	—
1			0,424	15,70	—
2			0,445	16,28	+0,58
3			0,445	16,28	+0,58
4			0,424	15,70	—
5			0,424	15,70	—
	22,60	27°	0,509	22,60	—
1			0,509	22,60	—
2			0,509	22,60	—
3			0,531	23,14	+0,54
4			0,487	21,87	−0,73
5			0,509	22,60	—

Influența temperaturii asupra constantei de viteză este arătată în tabelul 2 (s-a considerat reacția în care se află $2{,}26 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³).

Metoda de lucru a fost concepută pentru temperatura de 20°C.

Pentru întocmirea graficului-etalon s-a adoptat metoda tangentelor. Astfel, măsurînd unghiurile pe care dreptele din figura 3 le fac cu axa absciselor și reprezentînd valorile tangentelor acestor unghiuri în funcție de concentrația de catalizator, se obține figura 4.

Reproductibilitatea metodei rezultă din tabelul 4.

S-a urmărit în continuare influența ionilor străini. S-a ajuns la concluzia că reacția este deranjată de ionii de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Os^{8+}, V^{5+}, dacă concentrația lor față de concentrația cobaltului depășește raportul 112:1.

În concluzie, prin reacția dintre acidul 4-hidroxy-3-carboxifenilazo-3′-3″-dimetil-4′-4″-bifenilenazo-2‴-cromotropic și apa oxigenată, în mediu alcalin, se poate determina cobaltul catalimetric, în intervalul de concentrație $2{,}26 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³ și $22{,}60 \cdot 10^{-9}$ g Co/cm³ cu o bună reproductibilitate.

Bibliografie

1. BOGNAR, J., Mikrochim. Acta, nr. 801, 1963.
2. COSTACHE, D., Rev. Roum. Chim., **15**, 1970, p. 1181.
3. COSTACHE, D., Anal. Univ. București, **XX**, 1971, p. 143.
4. COSTACHE, D., Anal. Univ. București, **XX**, 1971, p. 199.
5. COSTACHE, D., P. Junie, Rev. Roum. Chim., **15**, 1970, p. 597.
6. COSTACHE, D., Rev. Roum. Chim., **15**, 1970, p. 945.
7. COSTACHE D., Rev. Roum. Chim., **16**, 1971, p. 565.
8. COSTACHE, D., Rev. Roum. Chim., **16**, 1971, p. 681.
9. COSTACHE, D., Chim. Anal., **120**, 1971.
10. COSTACHE, D., Studio Universitatis Babeș-Bolyai, Serie Chemia, nr. 2, 1971, p. 135.
11. COSTACHE, D., Farmacia, **20**, 1972, p. 545.

Intrat în redacție: 20. III. 1980.

* * *

brevet

METODĂ DE DETERMINAREA MOLIBDENULUI ȘI PLATINEI DIN CATALIZATORII DE IZOMERIZARE

Brevet R.S.R. nr. 67379

Invenția se referă la metoda pentru determinarea concomitentă a molibdenului și a platinei din catalizatorii de izomerizare, avînd ca suport silico-alumine.

Probele de analizat sînt aduse în soluție prin tratare cu acid fluorhidric 30 — 60%, urmată de o aducere la sec.

În continuare proba se tratează succesiv cu acid azotic 30 — 60% și cu acid clorhidric 25 — 36,5%. Urmele de acid azotic se îndepărtează succesiv cu apă oxigenată 20 — 30% și acid clorhidric 25 — 36,5%.

Molibdenul se determină spectrofotometric dintr-o parte din această soluție, care se aduce la un pH = 0,5 — 4 și i se adaugă 5,7 dibrom-8-hidroxichinolină dizolvată în tetraclorură de carbon. Urmează o extracție cu tetraclorură de carbon, extractul fotometrîndu-se la λ = 390 nm.

Platina se determină tot spectrofotometric, cunoscînd conținutul în molibden și folosind principiul aditivității extincțiilor la λ = 403 nm. În altă cotă parte din soluția probei se adaugă 15 — 30 cm³ acid clorhidric 25 — 36,5% și o soluție de clorură stanoasă 0,04 — 0,25 M. Urmează fotometrare la λ = 403 nm.

Metoda este simplă, necesitînd un volum mic de lucru și poate fi recomandată pentru analizele de serie.

Dosar nr.: 87006 — Int. Cl² G 01 N 31/22

Data publicării: 29.06.1979 — Titular:

Data înregistrării: 17.01.1976 — Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectări pentru rafinării, Ploiești.

VALERIA RĂDULESCU
ELENA NEGOESCU
CARMEN FĂRĂIANU
LUCIA MUTIHAC

Determinarea dipropilenglicolului din douăzeci de compoziții de parfumare

C.Z. 543.544.25:597.422

Lucrarea prezintă o metodă de determinare a dipropilenglicolului din douăzeci de compoziții de parfumare prin extracție în apă și analiză gaz-cromatografică cu randamente de recuperare între 85,96—97,70% care poate fi folosită pentru controlul conținutului de dipropilenglicol din compozițiile de parfumare.

Analiza gaz-cromatografică a extractelor apoase s-a realizat folosind pentru separare două coloane cu umplutură: Carbowax 20 M 7,5% depus pe Chromosorb W „HP" 100—120 mesh și Chromosorb 101, 80—100 mesh și pentru detecție detectorul cu ionizare în flacără.

Metoda poate fi aplicată la orice compoziție de parfumare la care compusul 1 din dipropilenglicol (2-hidroxipropileter) și compușii chimici folosiți ca standard sînt complet separați de ceilalți compuși chimici din extractul apos.

A method for the determination of dipropylene glycol from twenty scenting compositions by extraction in water and the gas chromatographic analysis with recovery yields between 85.96—97.70% which may be used for the control of dipropylene glycol content in the scenting compositions, are presented. The gas chromatographic analysis of the aqueous extracts was carried out by using two columns with packing: 7.5% Carbowax 20 M deposited on 100—120 mesh Chromosorb W "HP" and 80—100 mesh Chromosorb 101 for the separation and a flame ionization detector. The method may be applied to any scenting composition where the compound 1 from dipropylene glycol namely 2-hydroxypropylether and the chemical compounds used as standards are completely separated from the other chemical compounds in the aqueous extract.

Работа представляет метод определения ДПГ из 20 и ароматических составов экстракцией водой и газ-хроматографическим анализом, с выходом рекуперации между 85,96—97,70%, который может быть исползован для контроля содержания ДПГ из ароматических составов.

Газ хроматический анализ экстракций водой, проводили используя для отделения две колонны с наполнителем: карбовакс 20 М 7,5% отложенный на хромосорбе W « HP » 100—120 меш и хромосорб 101, 80 — 100 меш, а для детектирования, ионизирующий детектор с пламенем.

Метод может быть применен к любому ароматическому составу, у которого первое соединение из ДПГ (2 гидроксипропилэфир) и химические соединения использованные в качестве эталона полно отделенные от отстальных химических соединений водного экстракта.

În controlul de calitate al compozițiilor de parfumare se impune determinarea conținutului de dipropilenglicol, folosit ca stabilizator.

Determinarea dipropilenglicolului din compozițiile de parfumare prezintă dificultăți legate de complexitatea probelor și de compoziția dipropilenglicolului, care este un amestec de compuși [1].

În literatura de specialitate nu s-au găsit metode de determinare a dipropilenglicolului din compozițiile de parfumare, s-au găsit însă metode de determinare a propilenglicolului din aceste compoziții [2—4].

Chim. VALERIA RĂDULESCU, Institutul de pedologie-București, Ing. ELENA NEGOESCU, chim. CARMEN FĂRĂIANU și chim. LUCIA MUTIHAC, ICECHIM-București. Centrul de chimie fizică.

În această lucrare se prezintă determinarea dipropilenglicolului din douăzeci de compoziții de parfumare prin extracție în apă și analiză gaz-cromatografică a extractelor apoase.

Partea experimentală

1. *Extracția dipropilenglicolului din compozițiile de parfumare*

Se agită energic 2 ml compoziție de parfumare, 2 ml izooctan, 2 ml apă distilată într-o pîlnie de separare de 25 ml, timp de 3 minute și se separă fazele. Faza organică se reextrage cu 2 ml apă distilată. Extractele apoase se reunesc și se aduc la 5 ml cu apă distilată.

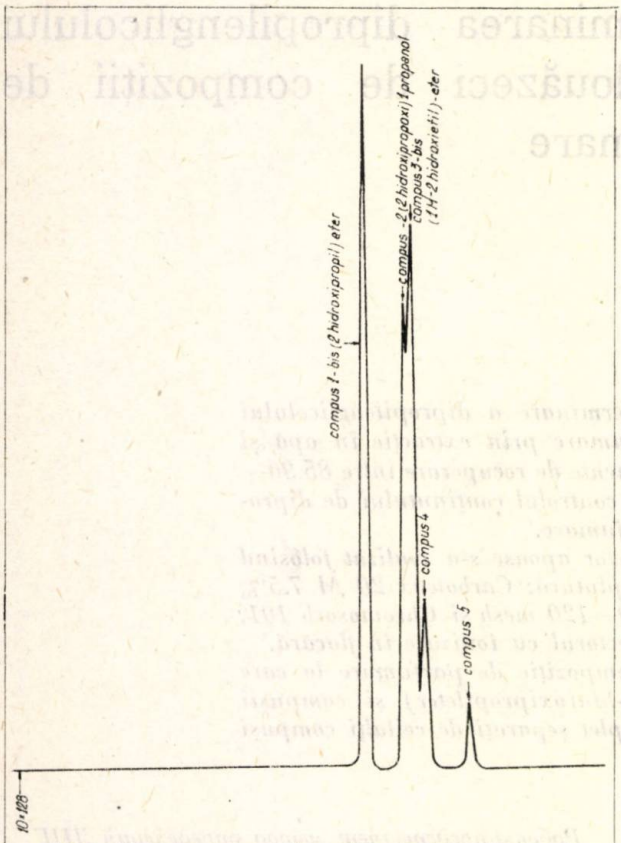


Fig. 1. Cromatograma dipropilenglicolului în condiţiile A.

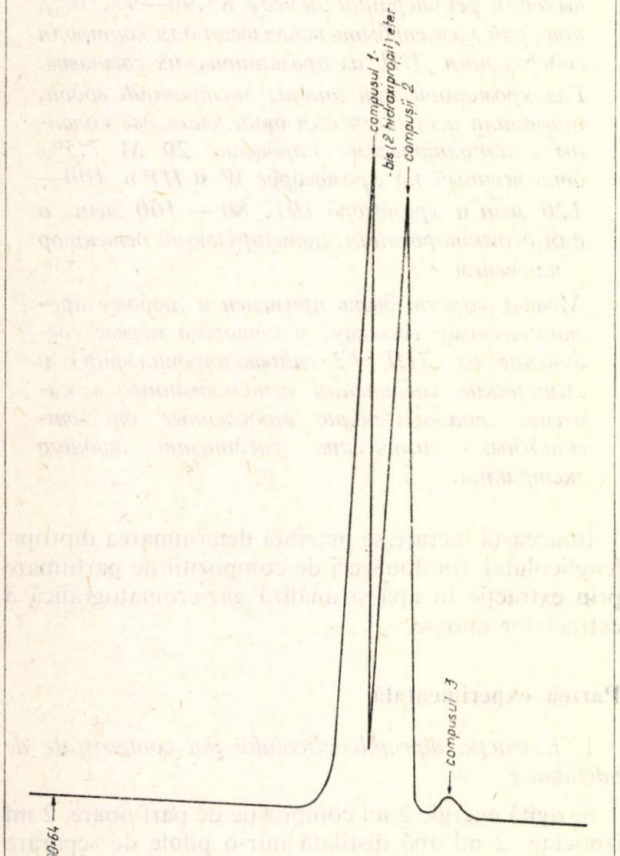


Fig. 2. Cromatograma dipropilenglicolului în condiţiile B.

2. *Analiza gaz-cromatografică a dipropilenglicolului din extractul apos al compoziţiei de parfumare*

Analiza gaz-cromatografică a dipropilenglicolului din extractul apos, s-a realizat pe un cromatograf de gaze Carlo-Erba, model 2 200, dotat cu detector cu ionizare în flacără în condiţiile menţionate în tabelul 1.

Reactivii utilizaţi Carbowax 20 M, Chromosorb W „HP" şi Chromosorb 101 s-au procurat de la firma Carlo-Erba.

Pentru determinarea cantitativă s-a folosit metoda calibrării directe faţă de un standard, raportul standard : extract apos fiind, 1:1.

S-au trasat curbele de calibrare în care pe abscisă s-au reprezentat concentraţiile cunoscute de dipropilenglicol total iar pe ordonată răspunsul detectorului, respectiv raportul suprafeţelor rezultate prin măsurarea curbelor de eluţie pentru compusul 1 din dipropilenglicol (2-hidroxipropileter) şi standard. Soluţiile de calibrare de concentraţii variabile de dipropilenglicol (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0%) şi de concentraţie constantă de standard (1,0% etilenglicol, 1,6% 1,6 hexandiol, 3,0% acid lactic), s-au preparat prin diluţie volumetrică din soluţii mai concentrate obţinute prin cîntărire.

Tabelul 1

CONDIŢII DE LUCRU FOLOSITE LA DETERMINAREA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A DIPROPILENGLICOLULUI DIN EXTRACTELE APOASE ALE COMPOZIŢIILOR DE PARFUMARE

Condiţii de lucru	A	B
Coloană cromatografică (sticlă)	$l = 2{,}5$ m $d_i = 2$ mm	$l = 2$ m $d_i = 2$ mm
Umplutură	7,5% Carbowax 20 M depus pe Chromosorb W „HP" 100–120 mesh condiţionat la 190°C timp de 24 ore cu 20 ml/minut cu argon.	Chromosorb 101 80–100 mesh, condiţionat la 240°C timp de 48 ore cu 20 ml/minut cu argon.
Temperatura coloanei	Regim programat de temperatură 100–180°C cu o viteză de programare de 3°C/minut	Regim izoterm de temperatură 220°C
Temperatura injectorului	275°C	275°C
Debit gaz-purtător (argon)	36 ml/minut	50 ml/minut
Debit aer	300 ml/minut	300 ml/minut
Debit hidrogen	35 ml/minut	30 ml/minut
Cantitate de probă	0,7 µl	1,0 µl
Viteza hîrtiei	20 inch/oră	20 inch/oră

Cantitatea de dipropilenglicol total (%) din compozițiile de parfumare s-a calculat cu relația:

$$\%\ \text{dipropilenglicol}_{\text{total}} = \%\ \text{dipropilenglicol}_{\substack{\text{total determinat}\\ \text{cromatografic}}} \cdot \frac{f}{R}\ 100$$

unde:

f este factor de diluție rezultat din prelucrarea probei (pentru metoda de lucru prezentată, $f = 5$);

R — randament de recuperare a 5% dipropilenglicol din compozițiile de parfumare, determinat experimental pentru fiecare compoziție ca medie a trei determinări.

Rezultate și discuții

Prin analiza gaz-cromatografică a dipropilenglicolului în condițiile A (fig. 1) s-au obținut cinci vîrfuri cromatografice dintre care trei au fost identificate prin cuplaj cromatografie de gaze — spectrometrie de masă ca fiind izomeri ai dipropilenglicolului: bis (2 hidroxipropil) eter, 2(2 hidroxipropoxi)-1-propanol, bis (1 M-2 hidroxietil) eter, confirmînd datele din literatură [1].

Analiza cantitativă a dipropilenglicolului în condițiile A, folosind pentru detecție detectorul cu conductibilitate termică a arătat că compusul 1 (2 hidroxipropileter), reprezintă 39,83% din dipropilenglicolul total.

Prin analiza gaz-cromatografică a dipropilenglicolului în condițiile B (fig. 2) s-au obținut trei vîrfuri cromatografice din care vîrful 1 s-a identificat a fi 2-hidroxipropileter.

Analiza gaz-cromatografică a compozițiilor de parfumare în condițiile A și B, stabilite a fi optime pentru separarea compușilor dipropilenglicolului a arătat că determinarea directă a dipropilenglicolului din compozițiile de parfumare nu este posibilă și că este necesară o separare prealabilă a dipropilenglicolului din compozițiile de parfumare.

Extracția dipropilenglicolului din 2 ml compoziție de parfumare cu 1 × 2 și 2 × 1 ml, în prezența a 2 ml izooctan [3] și analiză gaz-cromatografică a extractelor apoase în condițiile A și B au arătat că pentru 15 compoziții de parfumare compusul 1 din dipropilenglicol (2-hidroxipropileter) este complet separat de ceilalți compuși în condițiile A și pentru 5 compoziții de parfumare compusul 1 este complet separat de ceilalți compuși în condițiile B, ceea ce face posibilă determinarea cantitativă a dipropilenglicolului total față de acest compus.

Datorită compoziției diferite a extractelor apoase obținute din compozițiile de parfumare, în condițiile A s-au folosit doi compuși chimici ca standard: etilenglicol pentru 9 compoziții și 1,6 hexandiol pentru 6 compoziții.

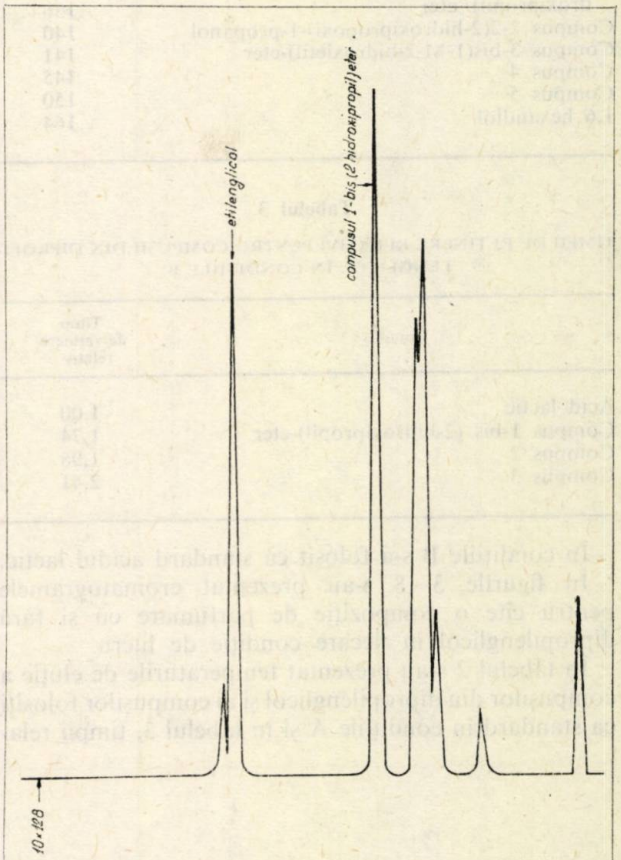


Fig. 4. Cromatograma extractului apos al compoziției de parfumare Surfing cu 5% dipropilenglicol în condițiile A folosind ca standard etilenglicol.

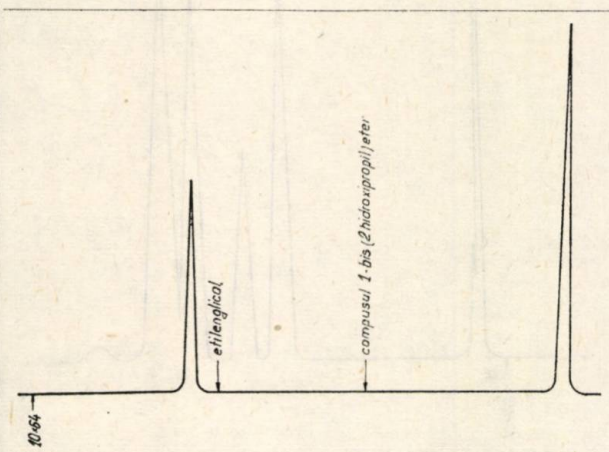


Fig. 3. Cromatograma extractului apos al compoziției de parfumare Surfing în condițiile A, folosind ca standard etilenglicol.

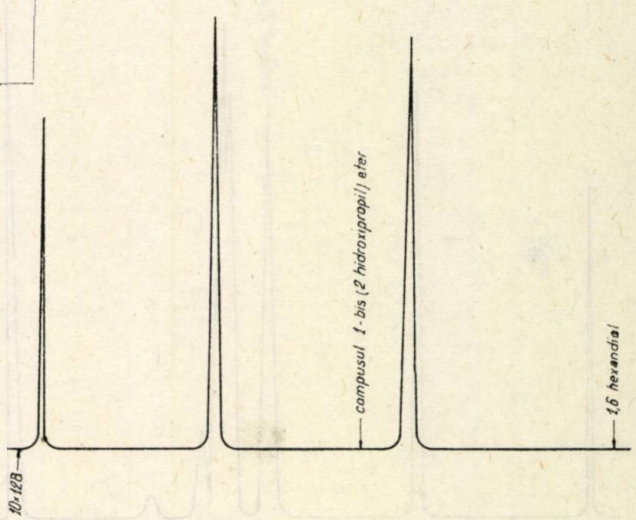


Fig. 5. Cromatograma extractului apos al compoziției de parfumare Cosmeea în condițiile A folosind ca standard 1,6 hexandiol.

Tabelul 2

TEMPERATURILE DE ELUȚIE PENTRU COMPUȘII DIN DIPROPILENGLICOL ȘI PENTRU COMPUȘII FOLOSIȚI CA STANDARD ÎN CONDIȚIILE A

Compus	Temperatura de eluție, °C
Etilenglicol	120
Compus 1 din dipropilenglicol-bis (2-hidroxipropil) eter	136
Compus 2-2(2-hidroxipropoxi)-1-propanol	140
Compus 3-bis(1-M-2-hidroxietil)-eter	141
Compus 4	145
Compus 5	150
1,6 hexandiol	164

Tabelul 3

TIMPII DE REȚINERE RELATIVI PENTRU COMPUȘII DIN DIPROPILENGLICOL ÎN CONDIȚIILE B

Compus	Timp de reținere relativ
Acid lactic	1,00
Compus 1-bis (2-hidroxipropil)-eter	1,74
Compus 2	1,98
Compus 3	2,41

În condițiile B s-a folosit ca standard acidul lactic.

În figurile 3—8 s-au prezentat cromatogramele pentru cîte o compoziție de parfumare cu și fără dipropilenglicol în fiecare condiție de lucru.

În tabelul 2 s-au prezentat temperaturile de eluție a compușilor din dipropilenglicol și ai compușilor folosiți ca standard în condițiile A și în tabelul 3, timpii relativi de reținere ai compușilor din dipropilenglicol față de standard în condițiile B.

Cantitățile de dipropilenglicol recuperate determinate experimental pentru 5% dipropilenglicol adăugat

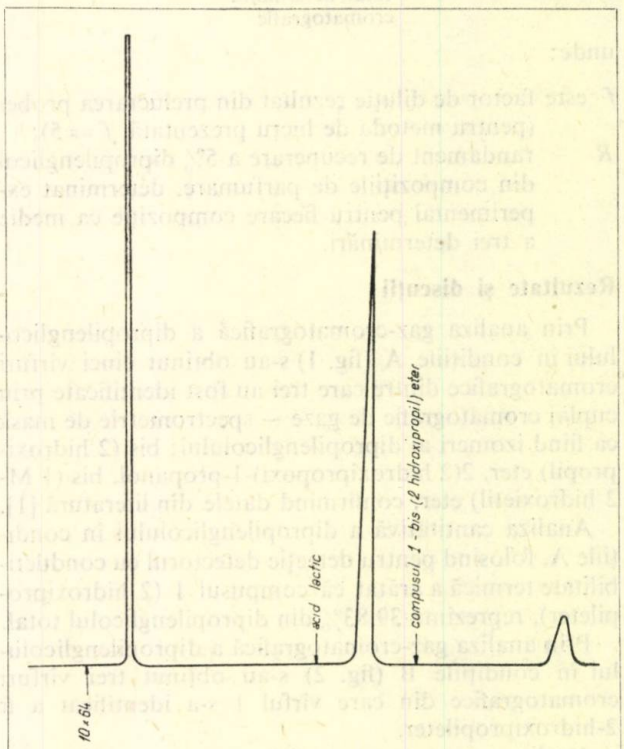


Fig. 7. Cromatograma extractului apos al compoziției de parfumare Fluidium în condițiile B folosind ca standard acidul lactic.

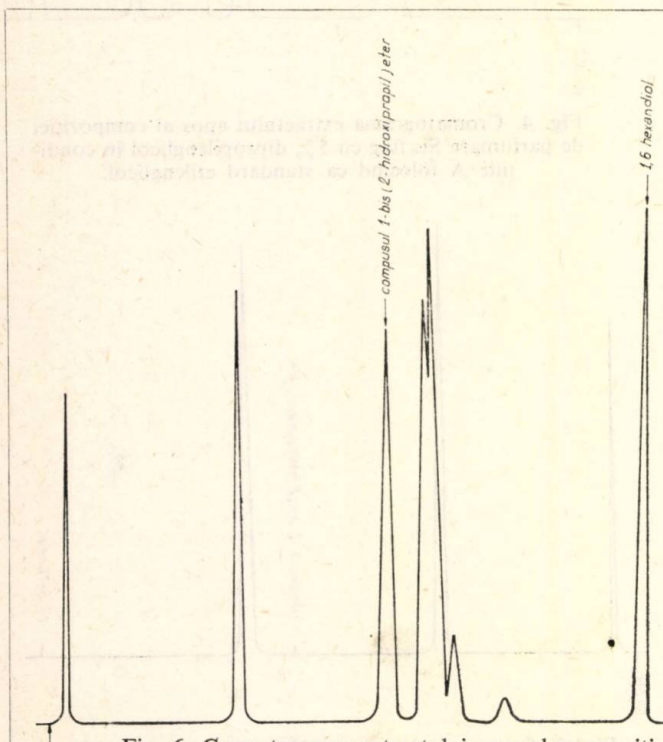


Fig. 6. Cromatograma extractului apos al compoziției de parfumare Cosmeea cu 5% dipropilenglicol în condițiile A folosind ca standard 1,6 hexan diol.

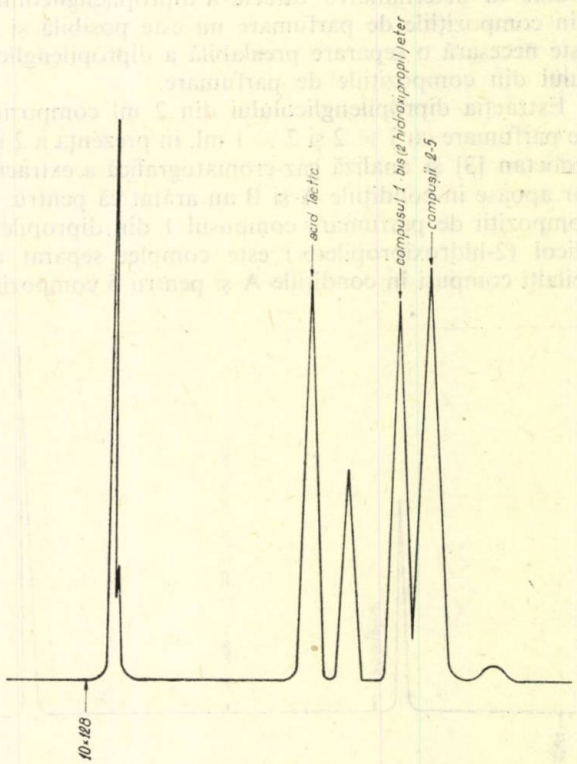


Fig. 8. Cromatograma extractului apos al compoziției de parfumare Fluidium cu 5% dipropilenglicol în condițiile B folosind ca standard acidul lactic.

Tabelul 4

RANDAMENTUL DE RECUPERARE AL DIPROPILENGLICOLULUI DIN COMPOZIȚIILE DE PARFUMARE

Nr. crt.	Compoziția de parfumare	Condiții de lucru	Randament de recuperare, %
1	Rezicitron	A	94,15
2	Herbalon	A	86,61
3	Charlene	A	84,38
4	Kon-Tiki	A	85,96
5	Surfing	A	90,80
6	Bouquet	A	81,47
7	Bijou	A	86,22
8	Montreal	A	87,48
9	Manhattan	A	82,90
10	Cosmea	A	97,90
11	Rayona	A	90,71
12	Maskulin	A	95,07
13	Pfirscich	A	95,50
14	Na II	A	96,01
15	Parfum Cremă 604	A	96,78
16	Fluidium	B	91,00
17	Tutti Frutti	B	85,05
18	Parfum Cremă 126	B	82,50
19	Parfum Cremă 843	B	83,71
20	Apple Blossom	B	82,04

Tabelul 5

PRECIZIA DETERMINĂRII DIPROPILENGLICOLULUI DIN TREI COMPOZIȚII DE PARFUMARE

Compoziția de parfumare	Nr. det.	Dipropilenglicol, (%) %	$\bar{x}$	s	CV	$\bar{x}\pm\Delta\bar{x}$
Manhattan (cond. A)	1	5,12	5,03	0,16	3,18	5,00±0,15
	2	5,05				
	3	5,12				
	4	4,95				
	5	4,95				
Parfum cremă 604 (cond. A)	1	4,99	4,96	0,15	3,00	4,96±0,14
	2	4,96				
	3	4,99				
	4	5,10				
	5	4,78				
Apple Blossom (cond. B)	1	4,97	5,02	0,16	3,20	5,02±0,15
	2	5,10				
	3	5,00				
	4	5,13				
	5	4,91				

în fiecare compoziție de parfumare pentru extracția în trei trepte au valori cuprinse între 85,9% — 97,70% (tabelul 3).

Pentru verificarea preciziei rezultatelor experimentale s-a făcut calculul statistic pentru fiecare condiție de lucru.

S-au făcut cîte 5 extracții pentru fiecare compoziție de parfumare cu și fără 5% dipropilenglicol și pentru fiecare extract apos cîte două determinări cromatografice.

S-au calculat pentru dipropilenglicol total (%) abaterea-standard, coeficientul de variație și domeniul de încredere cu probabilitatea statistică de 95% [5]. Coeficientul de variație are valori cuprinse între 3,00 și 3,20 și domeniul de încredere al mediei între 4,96± ±0,14 și 5,02±0,15.

Concluzii

Metoda prezentată permite determinarea dipropilenglicolului din 20 de compoziții de parfumare prin extracție în apă și analiză gaz-cromatografică a extractelor apoase cu randamente de recuperare între 85,96—97,70% și poate fi folosită la controlul conținutului de stabilizator din compozițiile de parfumare.

Metoda poate fi aplicată la orice compoziție de parfumare la care compusul 1 din dipropilenglicol (2-hidroxipropileter) și compusul chimic folosit ca standard sînt complet separați de ceilalți compuși din extractul apos și la concentrații diferite de 5%, calibrarea făcîndu-se în domeniul de concentrație corespunzător.

Metoda este simplă, precisă și suficient de rapidă, avîndu-se în vedere complexitatea compozițiilor de parfumare și compoziția dipropilenglicolului.

Bibliografie

1. GROSS, F. C., J.A.O.A..., 48, nr. 3, 1965, p. 1112.
2. JAMES, H., J.A.O.A.CW 53, 50, 1967, p. 1289.
3. CHIAMPION, M. H., J.A.O.A.C. 53, nr. 1, 1970, p. 82.
4. * * * Methods of Analysis of the Association of Officinal Chemists, 1975, p. 328.
5. KAISER, R., Chromatographia, 4, 1971, p. 123.

Intrat în redacție: 2. VII. 1980

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A FOSFATULUI DICALCIC DIHIDRAT STABILIZAT

Brevet R.S.R. 68633

Prezenta invenție se referă la un procedeu de fabricare a fosfatului dicalcic dihidrat stabilizat pentru utilizarea în formulările pastei de dinți.

Procedeul conform invenției constă în faptul că se aduc în contact sub agitare și la temperatură de 45°C, soluția de fosfat disodic cu o soluție de azotat de calciu sau clorură de calciu în proporție stoichiometrică, pînă la pH = 6,6 și în prezență de pirofosfat de sodiu ca agent de stabilizare, după care suspensia se filtrează prin centrifugare, iar precipitatul se spală, se usucă la temperatura de 80°C și se macină pînă la finețea de 40 μ în prezență de pirofosfat de sodiu adăugat în proporții de 0,5% față de fosfatul dicalcic.

Invenția prezintă avantajul obținerii unui produs cu caracteristici fizico-chimice superioare.

Dosar nr: 93070
Data înregistrării: 01.02.1978
Data publicării: 15.12.1978
Int. Cl: C 01 B 25/32
Titular: Combinatul de îngrășăminte chimice — Valea-Călugărească.

VALERIU V. JINESCU
NICOLETA TEODORESCU

Construcția și calculul îmbinărilor cu flanșe. I

C.Z.
În prima parte a lucrării se analizează construcția îmbinărilor cu flanșe din punctul de vedere al rezistenței și rigidității acesteia. Îmbinările cu flanșe sînt analizate ținînd seama de forma talerului, forma secțiunii flanșei, procedeul de fabricație, modul de asamblare și mediul de lucru etanșat.

In the first part of the paper, the construction of the flange joints is analysed from the strength and rigidity point of view. The flange joints are analysed taking into account the flange ring form, the flange cross section form, the manufacturing and the assembling procedure and the operating fluids.

В первой части работы анализируются фланцевые соединения с точки зрения их устойчивости и жёсткости. Фланцевые соединения описываются с учётом на форму тарелки, форму разреза фланца, способы производстваи монтажа, герметическую рабочую среду,

În toate industriile de proces asamblarea demontabilă între unele componente ale utilajelor, între utilaje și conducte sau între tronsoane de conducte se efectuează cu ajutorul îmbinărilor cu flanșe. Datorită importanței acestor îmbinări în cele ce urmează vor fi tratate următoarele probleme:

I — Construcția îmbinărilor cu flanșe.
II — Etanșarea îmbinărilor cu flanșe.
III — Metodă pentru calculul îmbinărilor cu flanșe.
IV — Aplicații privind calculul îmbinărilor cu flanșe.

În această succesiune de probleme vor fi sistematizate cunoștințele cristalizate pînă în prezent în legătură cu construcția și calculul îmbinărilor cu flanșe. Acestora le sînt adăugate unele contribuții proprii relativ la calculul îmbinărilor cu flanșe atunci cînd se ia în considerație diferența de temperatură dintre flanșă și șurub. Acest aspect al problemei este tratat atît în perioada de funcționare staționară cît și în perioada regimului tranzitoriu. Rezultatele cunoscute cît și cele nou introduse în această lucrare sînt apoi cuplate într-o metodă de calcul pentru îmbinările cu flanșe, care urmărește pas cu pas fenomenul fizic corespunzător solicitării reale a flanșei.

Problemele enunțate, care vor fi tratate în continuare se referă la îmbinările cu flanșe nesupuse la momente încovoietoare suplimentare, provocate de exemplu de greutatea proprie ca în cazul flanșelor conductelor orizontale.

Dr. ing. VALERIU V. JINESCU și ing. NICOLETA TEODORESCU
Institutul politehnic-București. Facultatea de mecanică.

1. Construcția îmbinărilor cu flanșe

Asamblarea demontabilă cu ajutorul flanșelor a utilajelor tehnologice, este impusă fie de condițiile de exploatare, fie de procedeul de execuție sau de condițiile de montaj ale componentelor utilajelor.

Racordurile tehnologice pentru introducerea și evacuarea substanțelor prelucrate, gurile de vizitare și de control etc. sînt de asemenea prevăzute cu flanșe.

Îmbinarea cu flanșe trebuie să asigure:
— strîngerea subansamblelor componente ale flanșei;
— etanșarea mediului de lucru.
Sub acțiunea forței de strîngere este necesar ca flanșa să reziste iar garnitura să nu fie distrusă.

Etanșeitatea este condiționată de precizia execuției flanșelor (planeitatea și rugozitatea suprafețelor de etanșare) și de calitatea garniturii.

Cu cît produsul $p \cdot D$, dintre presiunea de etanșat, p, și diametrul, D, la nivelul căruia se face etanșarea, este mai mare, cu atît flanșa trebuie să fie mai rigidă și în consecință consumul de material va fi mai mare. Din acest motiv, ori de cîte ori este posibil, diametrul capacului demontabil, D_1, se realizează mai mic decît diametrul, D, al recipientului (fig. 1), sau se prevăd deschideri laterale care să permită executarea lucrărilor de montaj și de întreținere în interiorul recipientului.

Strîngerea garniturii între flanșe este asigurată de șuruburi sau prezoane. Pentru condiții de funcționare date (presiune, temperatură, viteză de încălzire sau de

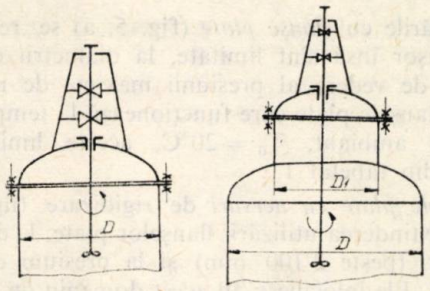


Fig. 1. Schiţa unui recipient cu capac: *a* — la diametrul D; *b* — la diametrul $D_1 < D$

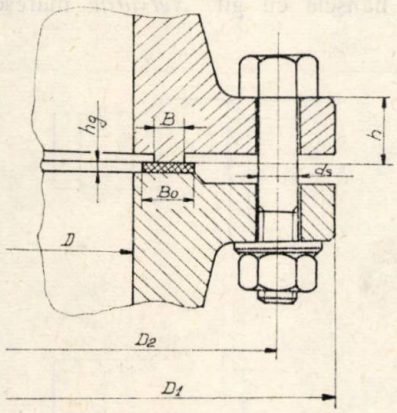


Fig. 2. Elementele principale ale unei flanşe.

răcire) elementele principale care interesează la o flanşă sînt (fig. 2):

— diametrul exterior al flanşei, D_1;

— diametrul de montare a şuruburilor, D_2;

— diametrul interior, D;

— lăţimea suprafeţei pentru aşezarea garniturii de etanşare, B_0;

— numărul, z, şi diametrul, d_s, al şuruburilor;

— grosimea talerului flanşei, h;

— dimensiunile garniturii, h_g şi B.

Îmbinările cu flanşe sînt standardizate, de asemenea sînt standardizate dimensiunile de legătură (principale) ale flanşelor. Se întîlnesc însă cazuri, justificate tehnic, în care trebuie să se recurgă la flanşe cu dimensiuni nestandardizate. Dimensiunile alese pentru îmbinarea cu flanşe trebuie verificate din punct de vedere al rezistenţei, etanşeităţii şi rigidităţii. Rezultă că, la proiectarea îmbinărilor cu flanşe trebuie asigurate:

— *rezistenţa îmbinării cu flanşe* (pe baza calculului forţelor şi momentelor încovoietoare care solicită îmbinarea se calculează eforturile unitare în elementele îmbinării);

— *etanşeitatea;*

— *rigiditatea îmbinării cu flanşe.*

Rezistenţa îmbinării cu flanşe se rezolvă relativ uşor, în schimb *etanşeitatea* acesteia depinde în mare măsură de calitatea execuţiei şi a montajului îmbinării cu flanşe. Pe de altă parte, variaţia caracteristicilor calitative ale materialului garniturii de etanşare este mai mare, pentru acelaşi lot de garnituri, decît cele ale materialului flanşei. Din acest motiv, calculul etanşeităţii este mai puţin precis decît calculul de rezistenţă al îmbinării cu flanşe.

Pentru presiuni ridicate, soluţiile constructive ale flanşelor nu pun probleme din punctul de vedere al *rigidităţii.* Îmbinările cu flanşe pentru presiuni mici şi medii, trebuie să fie suficient de rigide, astfel ca rotirea excesivă a talerului flanşei să nu provoace micşorarea etanşeităţii şi solicitarea suplimentară la încovoiere a învelişului (ţeavă, recipient) de care este asamblată. O rigiditate insuficientă poate duce la deformarea plastică a învelişului în apropierea flanşei şi la încovoierea şurubului (fig. 3, a), sau la încovoierea flanşelor între două şuruburi alăturate (fig. 3, b), ceea ce poate compromite etanşeitatea. Acest ultim neajuns poate fi compensat, în anumite limite, prin micşorarea pasului, t, dintre şuruburi (în acest caz datorită numărului mai mare de găuri în flanşă, rigiditatea acesteia scade). În schimb încovoierea zonei de capăt a învelişului (fig. 3, a) nu poate fi evitată decît prin mărirea rigidităţii acestei zone. Aceasta se poate rezolva fie prin îngroşarea virolei în zona de îmbinare cu flanşa plată (fig. 3, c) fie prin utilizarea unei flanşe plate cu nervuri de rigidizare, fie în sfîrşit prin utilizarea unei flanşe cu gît. Cu cît produsul $p \cdot D$ este mai mare, cu atît mai mare trebuie să fie rigiditatea îmbinării cu flanşe.

Înaintea expunerii metodei pentru calculul îmbinărilor cu flanşe se face o sinteză succintă a problemelor legate de construcţia flanşelor. Aceasta are ca scop uşurarea prezentării sub formă generalizată a metodei de calcul.

În prezent există o mare varietate tipo-dimensională de flanşe. Acestea pot fi grupate după diferite criterii.

Din punct de vedere constructiv flanşele se clasifică funcţie de:

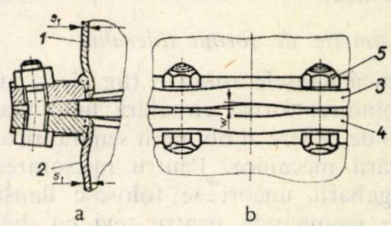
a) forma talerului (rotunde; ovale; pătrate, triunghiulare);

b) forma secţiunii flanşei (plată, plată cu nervuri, cu gît);

c) procedeul de fabricaţie (turnate, forjate dintr-o bucată sau asamblate din două sau mai multe bucăţi);

d) modul de asamblare de racord sau de recipient, prin: sudare, filetare, mandrinare, nituire (rar), flanşe libere pe ţeavă;

e) mediul de lucru etanşat (flanşe normale şi flanşe protejate anticorosiv);



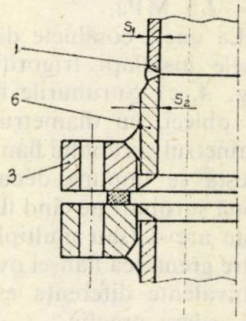


Fig. 3. Deformarea părţilor componente ale unei îmbinări cu flanşe pentru presiuni mici datorită:

a — rigidităţii insuficiente a virolelor 1 şi 2; *b* — încovoierea cu săgeata w a fiecăreia dintre flanşele 3 şi 4, între şuruburi, 5; *c* — tronson de capăt, 6, îngroşat ($s_2 > s_1$) pentru mărirea rigidităţii îmbinării cu flanşe.

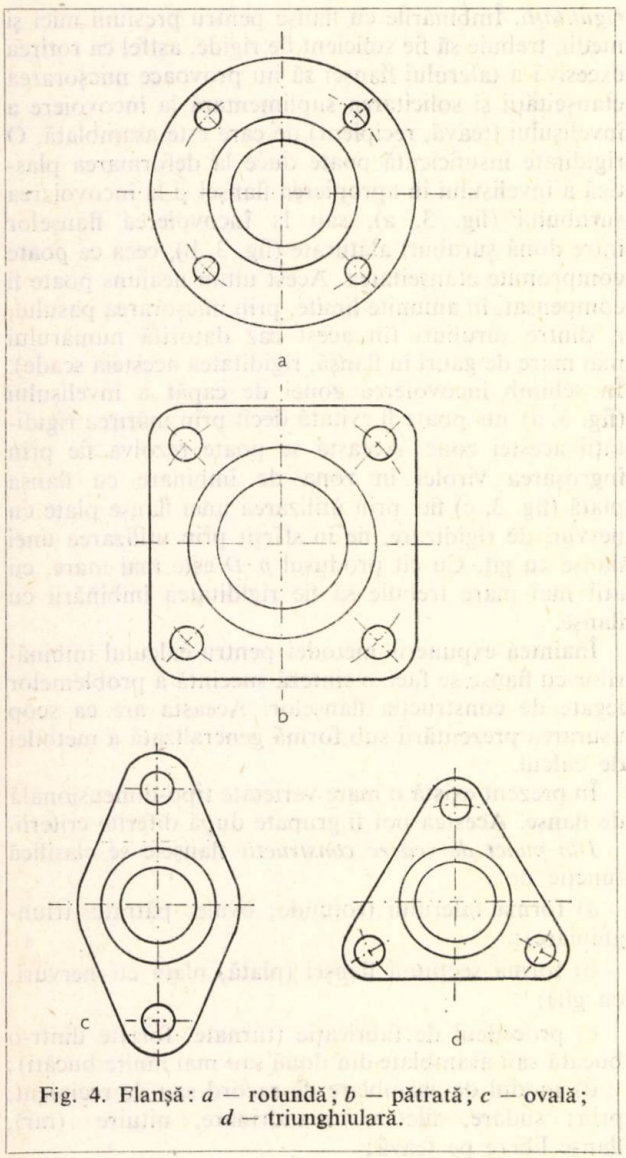


Fig. 4. Flanșă: *a* — rotundă; *b* — pătrată; *c* — ovală; *d* — triunghiulară.

f) forma suprafeței de etanșare: plană (lisă, cu rizuri inelare, cu canal sau cu prag inelar, cu canal sau cu pană) sau tronconică.

1.1. *Flanșele în funcție de forma talerului*

În industria chimică flanșele *rotunde* (fig. 4, a) au cea mai mare răspîndire, forma circulară fiind mai practică din punctul de vedere al obținerii semifabricatului și al prelucrării mecanice. Pentru micșorarea dimensiunilor de gabarit uneori se folosesc flanșe *pătrate*. Aceasta se recomandă pentru țevi cu diametre interioare mai mici decît 100 mm și la $p < 2{,}5$ MPa.

La unele conducte de înaltă presiune precum și în unele instalații frigorifice se utilizează flanșe *ovale* (fig. 4, c). Șuruburile flanșelor ovale se construiesc de obicei, cu diametrul de 1,4 ori mai mare decît diametrul șurubului flanșei rotunde echivalente. Faptul acesta se impune deoarece flanșa ovală are numai două șuruburi pe cînd flanșa rotundă pe care o înlocuiește are 4 (sau multiplu de 4) șuruburi. În general, între greutatea flanșei ovale și greutatea flanșei rotunde echivalente diferența este nesemnificativă din punct de vedere practic.

1.2. *Flanșele în funcție de forma secțiunii*

Îmbinările cu *flanșe plate* (fig. 5, a) se realizează relativ ușor însă sînt limitate, la diametru dat, din punctul de vedere al presiunii maxime de utilizare. Pentru flanșele plate care funcționează la temperatura mediului ambiant, $T_0 = 20°C$, aceste limitări [5] rezultă din tabelul 1.

Flanșele plate cu nervuri de rigidizare (fig. 5, b) permit extinderea utilizării flanșelor plate, la diametre mai mari (peste 2 100 mm) și la presiuni de peste 1,6 MPa. Ele înlocuiesc, în acest domeniu de presiuni și de diametre, flanșele cu gît. Flanșele plate cu nervuri sînt mai ușoare și necesită o tehnologie de obținere mai simplă decît flanșele cu gît. *Nervurile* măresc

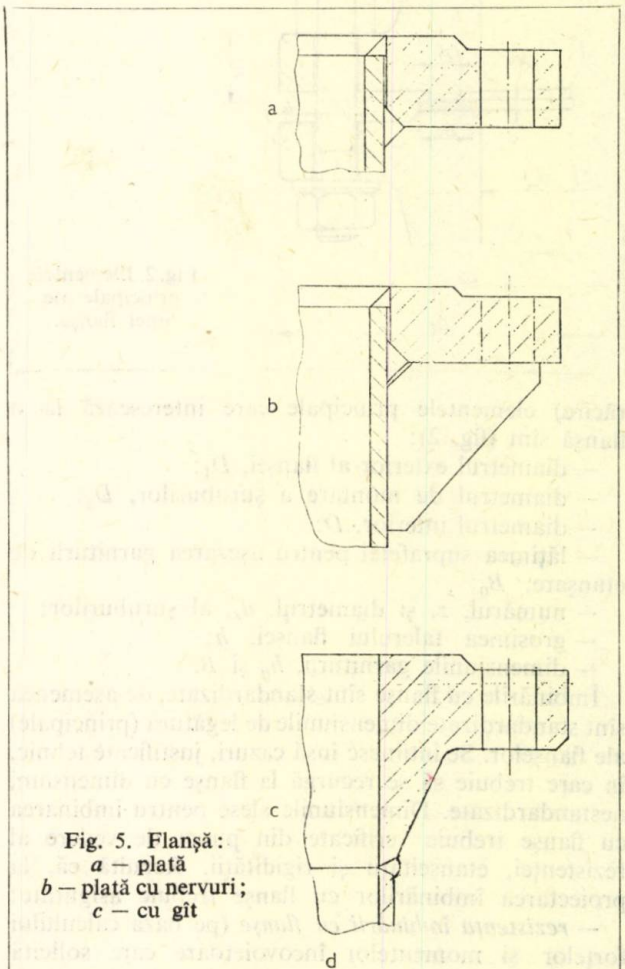


Fig. 5. Flanșă:
a — plată
b — plată cu nervuri;
c — cu gît

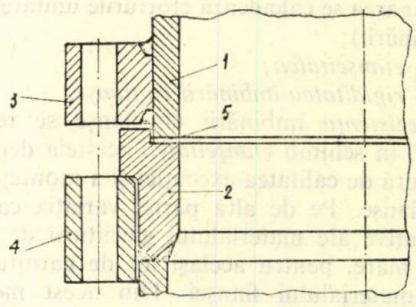


Fig. 6. Îmbinare cu flanșe de construcție rigidă, cu extindere radială redusă:
1 — virolă; *2* — virolă de capăt profilată; *3* — flanșă; *4* — flanșă inelară liberă; *5* — garnitură

Tabelul 1

DOMENII DE UTILIZARE ALE FLANȘELOR PLATE, LA TEMPERATURA, $T_0 = 20°C$.

Diametrul interior, mm	1000	1100—1600	1800—2100
Presiunea de la care nu se mai recomandă utilizarea flanșelor plate, MPa	2,5	1,6	1,0

rigiditatea flanșei în spațiul dintre două șuruburi vecine. Prin aceasta se micșorează substanțial săgeata w (fig. 3, b) între șuruburi, și este împiedicată și rotirea exagerată a capătului virolei (ca în fig. 3, a). Ca urmare, se micșorează solicitarea capătului virolei și se mărește *etanșeitatea* îmbinării cu flanșe. În schimb, apar concentrări de eforturi unitare, suplimentare, la extremitățile nervurii în zona de capăt a nervurii și la îmbinarea între flanșă, virolă și nervură.

Flanșele cu gît, sînt flanșe rigide care se obțin prin turnare (odată cu recipientul sau cu tronsonul de țeavă), prin forjare (la aparatele pentru presiuni mari, forjate) sau prin laminare. Flanșele cu gît obținute din laminate (prin curbare pe valț cu sudarea capetelor) se sudează de țeavă sau de recipient (fig. 5, c). Flanșele cu gît pentru sudare se realizează îndeosebi din oțeluri carbon sau slab aliate. Posibilitatea sudării cap la cap a flanșei cu gît de virolă, permite o transmitere uniformă și continuă a fluxului liniilor de forță. Gîtul mărește rigiditatea (deci și capacitatea de etanșare) și rezistența flanșei, ceea ce permite micșorarea grosimii talerului flanșei, h, în comparație cu flanșa plată. Flanșele cu gît se utilizează la presiunile și diametrele la care flanșele plate nu sînt recomandate. Flanșele cu gît au următoarele dezavantaje: — consum relativ ridicat de metal; — execuția lor impune utilizarea unui laminor la cald, special; — un singur laminor însă nu poate acoperi toată gama de tipodimensiuni necesară.

Execuția prin forjare, la diametre mari, a flanșelor cu gît, este de asemenea dificilă și scumpă. La presiuni medii, în scopul micșorării brațului forței, ceea ce are ca efect micșorarea momentului încovoietor asupra flanșei, se poate recurge la soluția constructivă din figura 6. Flanșa de pe tronsonul inferior este liberă, pe cînd flanșa de pe tronsonul superior este sudată.

1.3. *Flanșele din punctul de vedere al procedeului de fabricație și al modului de asamblare cu racordul sau cu virola.*

Din punct de vedere constructiv, flanșele se execută *dintr-o bucată* (fig. 4, 5) sau *asamblate din bucăți* (fig. 7 a, b). Flanșele dintr-o bucată se obțin prin turnare (cel mai frecvent odată cu corpul recipientului), prin forjare sau prin laminare. Flanșele turnate și flanșele forjate sînt în general cu gît, pe cînd cele laminate sînt plate sau cu gît.

Pentru corpurile de înaltă presiune flanșele se execută fie odată cu corpul, fie se execută ca tronson separat care apoi se sudează inelar de corp (fig. 7 c). În flanșă se înșurubează prezoanele pentru fixarea capacului. O soluție constructivă mai simplă constă în fixarea unei bucșe pe capătul corpului cilindric. Bucșa prevăzută cu filet fin tip fierăstrău, se înșurubează la cald pe capătul cilindric. În bucșă se înșurubează prezoanele pentru strîngerea capacului (fig. 7, d). Bucșa poate fi fixată și numai prin fretare la cald (de exemplu în cazul corpurilor de înaltă presiune obținute prin înfășurarea din bandă).

Pentru demontarea mai ușoară a unor utilaje, unele dintre flanșele de pe racorduri sau țevi trebuie la rîndul lor să poată fi demontate. Alteori, cînd țeava este din oțel anticorosiv, din metale neferoase, din sticlă, din material ceramic, din material plastic sau din grafit, iar flanșa este din oțel carbon, condițiile

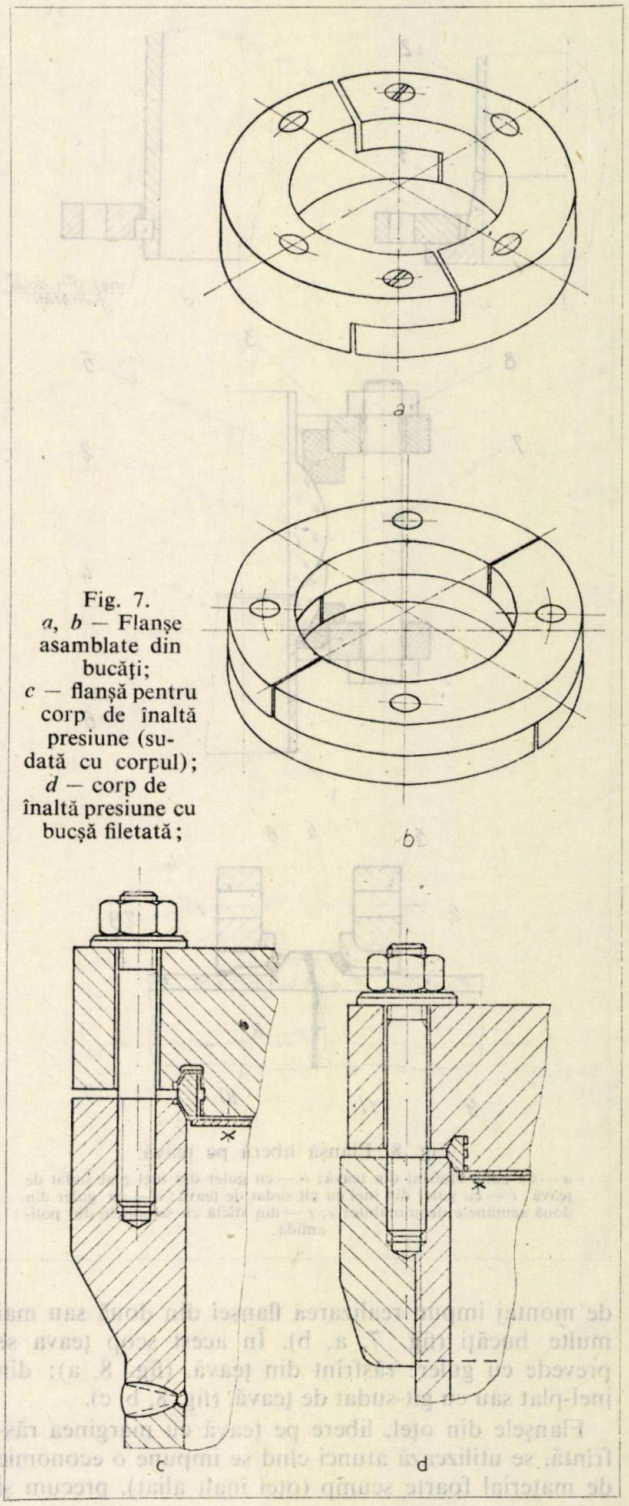


Fig. 7.
a, *b* — Flanșe asamblate din bucăți;
c — flanșă pentru corp de înaltă presiune (sudată cu corpul);
d — corp de înaltă presiune cu bucșă filetată;

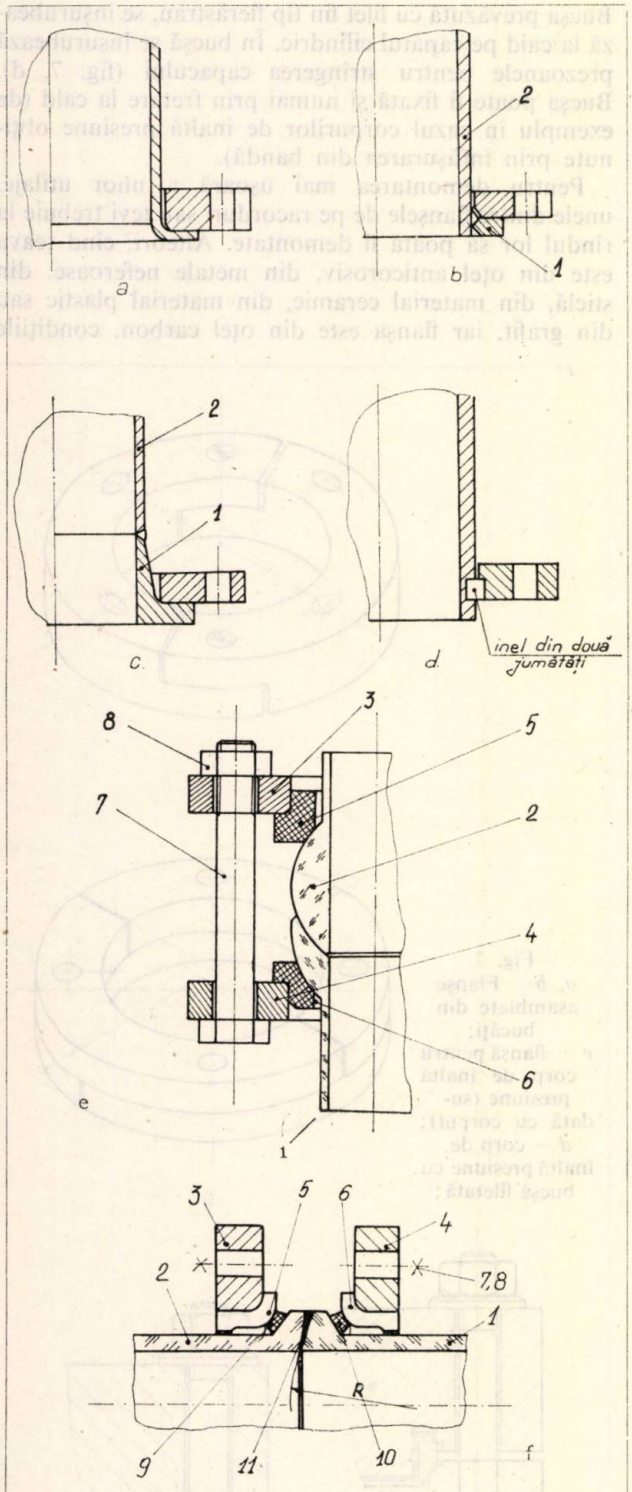


Fig. 8. Flanșă liberă pe țeavă:
a — cu guler răsfrînt din țeavă; *b* — cu guler din inel plat sudat de țeavă; *c* — cu guler din inel cu gît sudat de țeavă; *d* — cu guler din două semiinele demontabile; *e*, *f* — din sticlă cu semiinele din poliamidă.

de montaj impun realizarea flanșei din două sau mai multe bucăți (fig. 7, a, b). În acest scop țeava se prevede cu guler: răsfrînt din țeavă, (fig. 8, a); din inel-plat sau cu gît-sudat de țeavă, (fig. 8, b, c).

Flanșele din oțel, libere pe țeavă cu marginea răsfrîntă, se utilizează atunci cînd se impune o economie de material foarte scump (oțel înalt aliat), precum și la racorduri și conducte din materiale neferoase moi (aluminiu, cupru . . .) și din materiale fragile (fontă silicioasă, materiale ceramice, sticlă etc . . .). Soluția constructivă din figura 8, a se recomandă, orientativ, pînă la 0,6 MPa, iar soluția constructivă din figura 8, b pînă la 2,5 MPa. Flanșele libere conform figurii 8, c sînt recomandate la presiuni de ordinul zecilor de MPa (de obicei pînă la 20 MPa) și la temperaturi ridicate. Flanșa liberă dintr-o bucată poate fi demontată dacă gulerul țevii se realizează din două semiinele demontabile (fig. 8, d), care se introduc în canalul inelar de pe partea exterioară a țevii.

În cazul țevilor din materiale casante (fontă silicioasă, sticlă, materiale ceramice etc.), flanșa nu se realizează dintr-o bucată deoarece datorită rezistenței mici la încovoiere a acestor materiale, flanșele se pot rupe. Din acest motiv se utilizează, flanșe libere. Capetele racordurilor, țevilor etc. în acest caz, se realizează conice și deci mai groase decît restul. Pe aceste capete se montează, prin intermediul unor inele, flanșele libere, în general din oțel. Acestea au diametrul puțin mai mare decît diametrul maxim al părții de capăt, ceea ce permite montarea lor. În figura 8, f este redată îmbinarea a două țevi de sticlă 1 și 2 prin intermediul flanșelor 3 și 4. Acestea strîng, capetele țevilor 1 și 2 prin intermediul semiinelelor 5 și 6 (cîte două pe fiecare capăt de țeavă) din poliamidă, și al garniturilor 9 și 10. Între suprafețele frontale ale țevilor 1 și 2, prelucrate sferic se așează o garnitură din cauciuc 11. Prelucrarea sferică a suprafețelor frontale permite îmbinarea țevilor și în cazul în care axele lor fac un unghi de pînă la 20°.

Deoarece flanșele libere nu sînt asamblate rigid cu racordul sau cu țeava, aceasta din urmă nu suportă sarcini determinate de strîngerea flanșelor. Flanșele libere sînt, din acest motiv, mai solicitate și au grosimea mai mare decît flanșele nedemontabile.

Asamblarea dintre flanșă și virolă, racord etc. se poate face nedemontabil: prin sudare, lipire, nituire și mandrinare (fig. 9, a—c), sau demontabil cu flanșă liberă (fig. 8), ori cu filet (fig. 9, d). Asamblarea prin

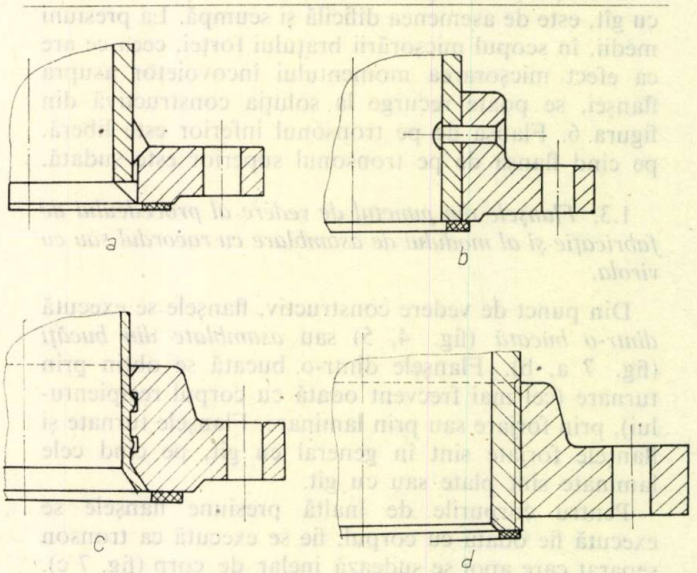


Fig. 9. Flanșă asamblată de virolă:
a — prin sudare; *b* — prin nituire; *c* — prin mandrinare; *d* — cu filet.

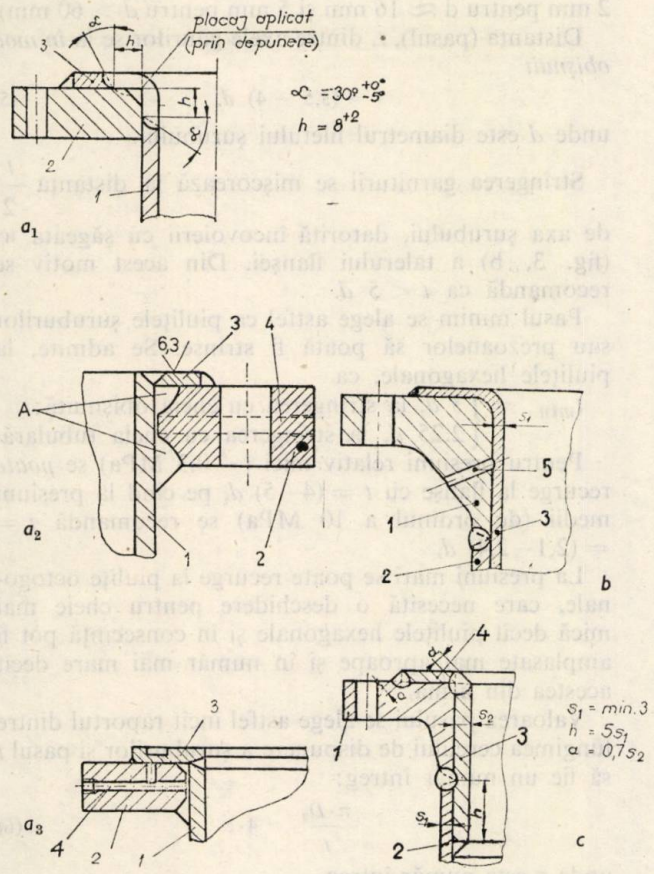


Fig. 10. Flanşe protejate anticorosiv:
a — flanşe plate; *b*, *c* — flanşă cu gît.

sudare este cea mai răspîndită, îndeosebi la utilajele din oţel. Flanşele nituite (fig. 9, b), se utilizează uneori la utilajele din cupru. Flanşele mandrinate de capătul racordului sau ţevii sînt în prezent excepţii; ele sînt mai scumpe decît celelalte tipuri de îmbinări cu flanşe datorită prelucrărilor suplimentare necesare (canale inelare în flanşă) şi pregătirea capătului ţevii pentru mandrinare; în general nu asigură o etanşare perfectă şi de durată între ţeavă şi flanşă. Flanşele cu filet se utilizează (din ce în ce mai rar) atunci cînd este necesară demontarea lor de pe ţeavă de-a lungul vieţii utilajului. Flanşele cu filet, ca şi flanşele mandrinate, sînt mai scumpe decît celelalte tipuri de flanşe. Datorită oxidării filetului, de cele mai multe ori, flanşa nu mai poate fi demontată încît trebuie tăiată şi înlocuită cu o nouă flanşă. În general, la presiuni mici şi medii, se preferă flanşele libere, în locul flanşelor filetate.

La presiuni ridicate, în cazul etanşării cu garnituri lenticulare se utilizează flanşele filetate însă nu cu scopul demontării dese a flanşei, ci ca variantă constructivă care permite obţinerea unui gabarit minim al flanşei, ceea ce duce la o încărcare cu momente încovoietoare mai mici a flanşei datorită forţei din şuruburi decît, de exemplu, în cazul utilizării unei flanşe libere.

1.4. *Flanşele din punctul de vedere al protecţiei anticorosive*

Flanşele — piese masive — se realizează în general din oţel carbon sau, în cazul corpurilor turnate, din acelaşi material cu acesta. În medii chimic agresive oţelul carbon nu rezistă. Realizarea flanşei din oţeluri înalt aliate—rezistente la coroziune — este neeconomică. Rezolvarea problemei se face prin protejarea anticorosivă a flanşei din oţel carbon: cu un element de placare inelar din material anticorosiv în cazul flanşelor plate (fig. 10 a), sau cu o căptuşeală din material anticorosiv (fig. 10, b) în cazul flanşelor cu gît.

De capătul ţevii, racordului sau virolei (fig. 10, a), din oţel anticorosiv 1, se sudează flanşa 2, din oţel carbon. Sudarea, se face cu electrozi mai înalt aliaţi decît materialul corpului 1. Apoi, pe suprafaţa flanşei se sudează elementul inelar 3 din oţel înalt aliat. El poate fi realizat şi prin depunere din electrod sau cu o bandă de oţel anticorosiv. În final, suprafaţa elementului inelar 3 care are rol de suprafaţă de etanşare se prelucrează la rugozitatea şi planeitatea cerute prin proiect.

În cazul flanşei cu gît, din oţel carbon, 1, (fig. 10, b) aceasta se sudează de corpul 2, cu electrozi mai înalt aliaţi decît materialul corpului. Apoi, de aceasta se sudează cămaşa de protecţie anticorosivă, 3, care se poate răsfrînge pe suprafaţa flanşei de care se sudează; dacă această răsfrîngere (bordurare) nu se poate face, atunci suprafaţa flanşei se plachează cu un inel, 4, din oţel anticorosiv (fig. 10, c) prin depunere din electrod sau din bandă de sudură. Suprafaţa de etanşare a flanşei astfel obţinute urmează apoi a fi prelucrată (plan, cu canal şi pană etc).

La flanşele cu gît se prevăd orificii, 5, (fig. 10, b) pentru ieşirea aerului, încălzit în timpul sudării, dintre flanşă şi cămaşa de protecţie (se evită pierderea stabilităţii sau solicitarea suplimentară a cămăşii de protecţie dacă, de exemplu, recipientul funcţionează sub vid). La flanşele plate se prevede un orificiu, 4, (fig. 10, a) pentru controlul cordonului de sudură (de exemplu cu aer şi spumant la o presiune de circa 0,05 MPa).

1.5. *Influenţe ale rigidităţii şi dimensiunilor flanşei*

Flanşele cu gît sînt mai rigide decît cele plate; ele se construiesc cu înclinarea „gîtului", egală, cu 1/2,5; 1/5. Se recomandă 1/5 pentru flanşele turnate (din oţel sau fontă) şi 1/2,5—1/3 pentru cele sudate.

Raza de racordare, r, la trecerea de la gîtul la talerul flanşei determină valoarea coeficientului de concentrare a eforturilor unitare încovoietoare meridionale, α_{σ_1}, la nivelul acestei treceri (fig. 11). Din reprezentarea dependenţei $\alpha_{\sigma_1}\left(\frac{r}{s_0}\right)$ rezultă recomandarea ca $\frac{r}{s_0} \geqslant 0{,}6$.

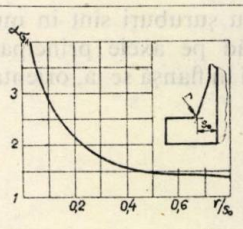


Fig. 11. Dependenţa de raportul $\frac{r}{s_0}$, a coeficientului de concentrare α_{σ_1} a eforturilor unitare de încovoiere meridionale [1].

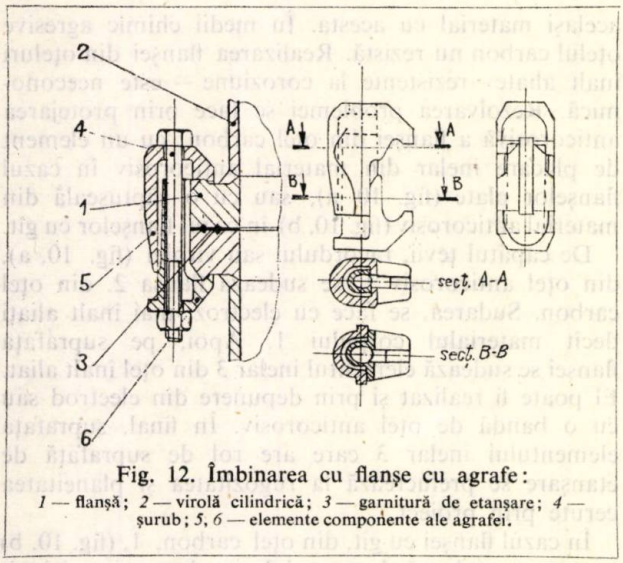


Fig. 12. Îmbinarea cu flanșe cu agrafe:
1 — flanșă; *2* — virolă cilindrică; *3* — garnitură de etanșare; *4* — șurub; *5, 6* — elemente componente ale agrafei.

Flanșele plate sudate de un tronson de capăt îngroșat (fig. 3, c) sînt avantajoase datorită unei rigidități mai mari a subansamblului. Se recomandă ca rotația flanșei să nu depășească 1—3°. Soluția constructivă cu tronson de capăt chiar neîngroșat are avantaje din punctul de vedere al execuției. În general, la sudarea flanșei plate de virolă se produce deformarea flanșei. Aceasta are efect negativ asupra etanșeității îmbinării, determinînd solicitări suplimentare, ale șuruburilor și deci ale flanșei și prin intermediul ei ale virolei. Pentru a evita aceste neajunsuri, după sudarea flanșei plate urmează prelucrarea de finisare a suprafeței ei de etanșare. Pentru flanșele recipientelor de dimensiuni mari această ultimă operațiune este dificilă. Din acest motiv, în asemenea situație se recurge la un tronson de capăt de care se sudează flanșa plată, în prealabil degroșată. Apoi suprafața de etanșare este supusă operației de finisare (pe strung carusel sau pe strung frontal — pentru capace). În final tronsonul de capăt *se sudează* de restul corpului.

Pentru recipientele emailate este important ca flanșele să fie rigide iar momentul încovoietor determinat de forța de strîngere să fie minim. În felul acesta se evită distrugerea stratului de email din zona de trecere de la flanșă la virola cilindrică. Din motivele expuse, flanșele pentru aparatele emailate au lățime relativ mică și sînt strînse cu un sistem de șuruburi cu agrafe (fig. 12). Se utilizează în general pînă la 1,6 MPa.

1.6. *Șuruburi și prezoane pentru îmbinări cu flanșe*

Găurile pentru șuruburi sînt în multiplu de patru; ele nu se prevăd pe axele principale ale utilajului. Diametrul găurii în flanșă se ia, orientativ, cu 2—5 mm mai mare decît diametrul șurubului (de exemplu cu 2 mm pentru d $\approx$ 16 mm și 5 mm pentru $d > 60$ mm).

Distanța (pasul), t, dintre axele găurilor se ia *în mod obișnuit*

$$t = (3{,}5 - 4)\ d, \tag{5}$$

unde d este diametrul filetului șurubului.

Strîngerea garniturii se mișcorează la distanța $\frac{t}{2}$ de axa șurubului, datorită încovoierii cu săgeata w, (fig. 3, b) a talerului flanșei. Din acest motiv se recomandă ca $t < 5\ d$.

Pasul minim se alege astfel ca piulițele șuruburilor sau prezoanelor să poată fi strînse. Se admite, la piulițele hexagonale, ca

$$t_{min} = \begin{cases} 3\ d, \text{ la strîngerea cu cheia obișnuită;} \\ 2{,}25\ d, \text{ la strîngerea cu cheia tubulară.} \end{cases}$$

Pentru presiuni relativ mici ($\sim$ 0,3 MPa) se *poate* recurge la flanșe cu $t = (4-5)\ d$, pe cînd la presiuni medii (de ordinul a 10 MPa) se recomandă $t = (2{,}1-2{,}4)\ d$.

La presiuni mari se poate recurge la piulițe octogonale, care necesită o deschidere pentru cheie mai mică decît piulițele hexagonale și în consecință pot fi amplasate mai aproape și în număr mai mare decît acestea din urmă.

Valoarea pasului se alege astfel încît raportul dintre lungimea cercului de dispunere a șuruburilor și pasul t să fie un număr întreg:

$$\frac{\pi \cdot D_2}{t} = 4 \cdot z \tag{6}$$

unde z este număr întreg.

La presiuni mai mari decît 4 MPa și la temperaturi de peste 300°C grosimea flanșei este suficient de mare pentru ca în ea să fie înșurubate prezoanele. În felul acesta se evită, la solicitări mari, efectul de concentrare a eforturilor unitare din porțiunea de trecere de la tija la capul șurubului.

Capătul prezonului care se înșurubează în flanșă are lungimea egală cu (1,5 . . . 2). d, iar înălțimea piuliței pentru presiuni ridicate se ia de $(1 \div 1{,}5)\ d$.

Prezoanele pentru presiuni de ordinul zecilor de MPa se prevăd cu canale axiale de ungere, care servesc prevenirii gripării prezonului. Pe filetul (triunghiular cu pas fin) de pe capătul care se înșurubează în flanșă, se realizează trei canale, la 120°, paralele cu axa geometrică a prezonului; acestea servesc colectării așchiilor care se formează la înșurubare.

Prezoanele se construiesc, cît mai elastic; în acest scop ele se prevăd cu tija subțiată. Trecerile între diametrele diferite ale șurubului se fac cu racordări prelucrate îngrijit, astfel încît să fie evitate importante concentrări de eforturi unitare.

(Continuare în Rev. Chim. 32, nr. 4, 1981.)

Intrat în redacție: 10 XI 1980

scurte comunicări

DUMITRU I. MARCHIDAN

Studiul termoelectric al sistemului AgCl + KCl

Prin studiul forței electromotoare a unei pile termoelectrice avînd diferite compoziții, se pot obține informații privind comportarea sistemului respectiv în stare topită. În acest scop a fost studiată mai întîi pila de forma:

$$\underset{T_1}{Ag(s)} \mid AgCl\ (l) \mid \underset{T_2}{Ag(s)}$$

apoi pila conținînd amestecul AgCl + + KCl în diferite proporții:

$$\underset{T_1}{Ag\ (s)} \mid AgCl + KCl\ (l) \mid \underset{T_2}{Ag\ (s)}$$

În legătură cu prima pilă, în literatură [1—5] se cunosc mai multe date. Amestecul respectiv a mai fost studiat de Sinistri [1], iar diagrama de fază a sistemului a fost stabilită de Zemczuzny [6]. Scopul acestei lucrări a fost de a verifica metoda respectivă și a stabili fiabilitatea sa.

Celula utilizată în cadrul acestui studiu a fost realizată din cuarț (∅ = 10 mm) și în formă de H. Pe unul din brațe s-a montat o înfășurare electrică suplimentară (rezistență Thermocoax) care crea gradientul de temperatură dintre cele două brațe. Ea a fost alimentată de la un autotransformator prin intermediul unui wattmetru de c.a. Forța electromotoare a termopilei a fost măsurată cu un voltmetru digital Solartron tip LM 1440.2 avînd o rezistență de intrare mai mare de 20 000 MΩ. Temperatura celulei și diferența de temperatură dintre cele două brațe a fost măsurată cu două termocuple Pt-PtRh 10% montate în serie. Ele au fost de asemenea introduse în teci din cuarț, iar ca aparat de măsură s-a folosit un potențiometru PPTV-1 cu rezistență de intrare mică. Celula a fost termostatată cu ajutorul unui bloc din aluminiu introdus într-un cuptor termoreglat în palier de temperatură constantă. Clorura de argint a fost preparată prin precipitarea $AgNO_3$ cu HCl diluat, filtrare, spălare, uscare, topire în curent de HCl gazos și apoi purificare prin electroliză în stare topită cu electrozi de grafit spectral la 6 volți și 1,5 A. Clorura de argint obținută a fost albă și elastică. Clorura de potasiu folosită a fost p.a., de proveniență UCB. După uscare a fost topită în curent de HCl uscat. Argintul folosit drept electrozi a fost de înaltă puritate avînd un titru de 1 000 ‰ (obținut electrolitic).

Rezultate și discuții

Diluțiile utilizate nu au scăzut sub 0,01 × × AgCl, pentru a împiedica posibilitatea reacției spontane a argintului metalic cu KCl [7]. Determinările au fost efectuate în domeniul de temperaturi 480÷600°C, iar rezultatele obținute au fost sumarizate după cum urmează:

AgCl pură
AgCl (0,5) + KCl (0,5)
AgCl (0,6) + KCl (0,4)
AgCl (0,8) + KCl (0,2)

$\Delta\varepsilon$ = 45,5 mV/100°C
$\Delta\varepsilon$ = 41,0 mV/100°C
$\Delta\varepsilon$ = 38,5 mV/100°C
$\Delta\varepsilon$ = 39,0 mV/100°C

După cum se poate observa, variația forței electromotoare cu temperatura este foarte mică. Pe de altă parte s-a observat formarea unor mici dendrite pe electrozi, precum și ușoara lor dizolvare la suprafață aer—sare topită Cu toate precauțiile luate, fiabilitatea metodei nu este suficientă pentru a stabili cu exactitate unele proprietăți de transport ale sărurilor topite. Cu siguranță că situația devine mult mai complexă în cazul utilizării unor electrozi în stare topită (Pb, Zn, Sn) și a sărurilor lor.

Bibliografie

1. SINISTRI, C., PEZZATI, E. Z. Naturforschg. **22** a, 1967, p. 590.
2. MARKOV, B. F., Dokl. Acad. Nauk S.S.S.R. **108**, 1956, p. 115.
3. MARKOV, B. F., KUZIAKIN, E. B., Ukr. Khim. Zhour. **32**, 1966, p. 1180.
4. HOLTAN, H. Proc. Koninkl. Nederl. Acad. Wetensch. B **56**, 1953, p. 498.
5. SENDEROFF, S., BRETZ, R. I. J. Electrochem. Soc. **108**, 1962, p. 115.
6. ZEMCZUZNY, S. F., Z. anorg. Ch. **57**, 1908, p. 57, din VOSKRESENSKAIA, N. KH. Spravocinik po plavkosti solevih sistem, **I**, p. 26. Izd. Acad. Nauk S.S.S.R, Moskva, 1961.
7. STERN, K. H., J. Phys. Chem. **60**, 1956, p. 679

Intrat în redacție: 20. II. 1980

* * *

DAN GEANĂ

Aplicarea programării geometrice la calculul echilibrului chimic și de faze

Într-o lucrare recentă Heidemann [1] a discutat natura suprafeței de energie liberă Gibbs și legătura între problemele de echilibru chimic și de faze. O formulare a problemei echilibrului simultan de faze și chimic pe baza programării geometrice (PG) a fost prezentată în lucrarea [2]. Această formulare, în cazul unui sistem cu N specii chimice, F faze și $\mathcal{R}$ reacții, este [2]:

$$\min\ Y = \ln\ p_0(z_j,\ \xi_k) = -\sum_{j=1}^{N}\left(n_j^0 + \sum_{k=1}^{\mathcal{R}} \nu_{jk}\xi_k\right)\ln z_j \qquad (1)$$

cu restricțiile

$$\begin{aligned} p_1(z_j) &= c_{11}z_1 + c_{12}z_2 + \ldots + c_{1N}z_N \leqslant 1 \\ p_2(z_j) &= c_{21}z_1 + c_{22}z_2 + \ldots + c_{2N}z_N \leqslant 1 \\ &\cdot \\ &\cdot \\ p_F(z_j) &= c_{F1}z_1 + c_{F2}z_2 + \ldots + c_{FN}z_N \leqslant 1 \end{aligned} \qquad (2)$$

$$z_j > 0,\ n_j^0 + \sum_{k=1}^{\mathcal{R}} \nu_{jk}\xi_k \geqslant 0$$

unde z_j, $(j = 1, 2 \ldots N)$, sînt variabilele primale din PG, n_j^0 — numerele inițiale de moli, ν_{ik} — coeficienții stoechiometrici, ξ_k — avansările reacțiilor (variabilele De Donder). Constantele c_{ij} sînt definite:

$$c_{ij} = \exp\left(-g_{ij}^0\right) = \exp\left[-\mu_{ij}^0(T)/RT - \ln C_{ij}\right] \qquad (3)$$

referitor la o specie chimică (j) într-o fază (i). C_{ij} este o funcție dependentă de tipul fazei (vapori, lichid etc.) și va fi determinată de modelul ideal sau real considerat.

Dr. doc. DUMITRU I. MARCHIDAN, ICECHIM București. Centrul de chimie fizică.
Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul politehnic București. Facultatea de utilaj și ingineria proceselor chimice.

În problema (1, 2) variabilele ξ_k nu sînt independente, ele putînd fi eliminate din condiţiile $\partial Y/\partial \xi_k = 0$, $k = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$. Rezultă problema transformată:

$$\min Y' = -\sum_{j=1}^{N} n_j^0 \ln z_j \qquad (4)$$

cu restricţiile

$$\prod_{j=1}^{N} z_j^{\nu_{jk}} = 1 \ (k = 1, 2 \ldots \mathcal{R})$$

$$\sum_{j=1}^{N} c_{ij} z_j \leqslant 1 \ (i = 1, 2 \ldots F) \qquad (5)$$

$$z_j > 0 \quad (j = 1, 2 \ldots N)$$

Prin teorema de dualitate din *PG* [3] între variabilele primale z_j şi fracţiile molare X_{ij} în fiecare fază, există relaţiile [2]:

$$X_{ij} = c_{ij} z_j \qquad (6)$$

În lucrarea [4] s-a discutat utilizarea formulării (1,2), denumită „formularea Y", la echilibre de fază ($\xi_k = 0$, $k = 1, 2 \ldots \mathcal{R}$). În această lucrare se analizează rezultatele formulării (1, 2) pentru un sistem cu echilibre simultane de faze şi chimic: $N = 2$, $F = 2$ (o fază lichidă şi alta vapori) şi $\mathcal{R} = 1$. Acest sistem a fost discutat, utilizîndu-se „suprafaţa de energie disipată Gibbs", în [1] reacţia fiind $A \rightleftarrows B$ (o izomerizare). La temperatura T presiunile de vapori sînt $P_A^S = 2{,}8$ atm şi $P_B^S = 0{,}4$ atm. Presiunea totală este $P = 1$ atm, iar $n_A^0 = 1$ mol şi $n_B^0 = 0$. Se consideră comportare ideală, potenţialele chimice fiind $\mu_A^0(T) = \mu_B^0(T) = 0$ (desigur o situaţie aleasă pentru simplificare) şi corespunzător $\Delta^r G_T^0 = 0$ (pentru A, B gaze). Rezultă:

$$\begin{aligned} c_{11} &= \exp\left(-g_{11}^0\right) = \\ &= \exp\left[-\mu_A^0/RT - \ln P_A^S\right] \\ c_{12} &= \exp\left(-g_{12}^0\right) = \\ &= \exp\left[-\mu_B^0/RT - \ln P_B^S\right] \\ c_{21} &= \exp\left(-g_{21}^0\right) = \\ &= \exp\left[-\mu_A^0/RT - \ln P\right] \\ c_{22} &= \exp\left(-g_{22}^0\right) = \\ &= \exp\left[-\mu_B^0/RT - \ln P\right] \end{aligned} \qquad (7)$$

cu faza lichidă 1 şi faza vapori 2. R este constanta gazelor. Se obţin valorile $c_{11} = 1/P_A^S = 0{,}357$, $c_{12} = 1/P_B^S = 2{,}5$ şi $c_{21} = c_{22} = 1/P = 1$. Problema (1, 2) se reduce în cazul considerat la:

$$\min Y = \ln p_0(z_1, z_2, \xi) = -(1-\xi)\ln z_1 - \xi \ln z_2 \qquad (8)$$

cu restricţiile

$$\begin{aligned} p_1(z_1, z_2) &= c_{11} z_1 + c_{12} z_2 \leqslant 1 \\ p_2(z_1, z_2) &= c_{21} z_1 + c_{22} z_2 \leqslant 1 \\ z_1 > 0,\ z_2 > 0,\ \xi &\geqslant 0,\ 1 - \xi \geqslant 0 \end{aligned} \qquad (9)$$

Programul transformat (4, 5) devine (eliminînd ξ):

$$\min Y' = -\ln z_1 \qquad (10)$$

cu restricţiile

$$\begin{aligned} z_1 - z_2 &= 0 \\ c_{11} z_1 + c_{12} z_2 &\leqslant 1 \\ c_{21} z_1 + c_{22} z_2 &\leqslant 1 \\ z_1 > 0,\ z_2 &> 0 \end{aligned} \qquad (11)$$

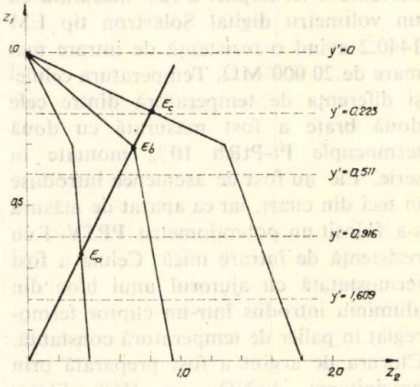


Fig. 1.

În figura 1 este prezentată rezolvarea grafică a problemei (10, 11) pentru valorile c_{ij} date de (7). Punctul de echilibru este E_a. Se observă că echilibrul în acest caz este numai în fază lichidă cu $z_1 = z_2 = 0{,}35$. Conform ecuaţiei (6) fracţiile molare vor fi (pentru faza lichidă):

$X_{11} = X_A^L = c_{11} z_1 = 0{,}357 \cdot 0{,}35 = 0{,}125$ şi

$X_{12} = X_B^L = c_{12} z_2 = 2{,}5 \cdot 0{,}35 = 0{,}875$

O serie de linii $Y' =$ constant sînt de asemenea reprezentate în figura 1. În figura 1 este prezentată de asemenea soluţia problemei echilibrului de faze şi chimic în cazul cînd $\mu_A^0/RT = 0$, $\mu_B^0(T)/RT = 0{,}8473$ şi corespunzător $\Delta^r G_T^0 = 0{,}8473$. Se observă că echilibrul este bifazic cu soluţia $z_1 = z_2 = 0{,}7 (E_b)$. Rezultă fracţiile molare: $X_{11} \equiv X_A^L = 0{,}357 \cdot 0{,}7 = 0{,}25$ şi $X_{21} \equiv X_A^V = 0{,}7$.

Cazul al treilea analizat de Heidemann (vezi [1] fig. 3) este corespunzător $\Delta^r G_T^0 = 1{,}5$ (de exemplu $\mu_A^0(T)/RT = 0$ şi $\mu_B^0(T)/RT = 1{,}5$). Se obţine un echilibru numai în fază de vapori, în figura 1 un punct de intersecţie $z_1 = z_2$ şi $c_{21} z_1 + c_{22} z_2 = 1 (E_c)$.

Rezolvarea analitică a cazurilor prezentate se poate face aplicînd problemei (5, 6) condiţiile Kuhn-Tucker [2] din programarea neliniară [3]. Se obţine:

$$\begin{aligned} z_1 - z_2 &= 0 \\ -\frac{1-\xi}{z_1} + \lambda_1 c_{11} + \lambda_2 c_{21} &= 0 \\ -\frac{\xi}{z_2} + \lambda_1 c_{12} + \lambda_2 c_{22} &= 0 \\ \lambda_1(c_{11} z_1 + c_{12} z_2 - 1) &= 0 \\ \lambda_2(c_{21} z_1 + c_{22} z_2 - 1) &= 0 \\ z_1 > 0,\ z_2 > 0,\ \lambda_1 &\geqslant 0,\ \lambda_2 \geqslant 0 \end{aligned} \qquad (12)$$

Sensul fizic al acestor condiţii a fost discutat în [2].

Multiplicatorii Kuhn-Tucker (λ_1, λ_2) corespund cantităţilor (numere de moli) totale din fiecare fază.

Pentru echilibru în fază lichidă condiţiile Kuhn-Tucker devin:

$$\begin{aligned} z_1 - z_2 &= 0 \\ -\frac{1-\xi}{z_1} + \lambda_1 c_1 &= 0 \\ -\frac{\xi}{z_2} + \lambda_1 c_2 &= 0 \\ c_{11} z_1 + c_{12} z_2 &= 1 \\ c_{21} z_1 + c_{22} z_2 &< 1 \\ z_1 > 0,\ z_2 > 0,\ \lambda_1 > 0,\ \lambda_2 &= 0 \end{aligned} \qquad (13)$$

Rezultă:

$$z_1 = z_2 = \frac{1}{c_{11} + c_{12}} < \frac{1}{c_{21} + c_{22}} \qquad (14)$$

şi $\lambda_1 = \dfrac{1}{z_1 (c_{11} + c_{22})} = 1$; $\xi = \lambda_1 c_{12} z_2$

Pentru echilibru în fază de vapori rezultă similar:

$$z_1 = z_2 = \frac{1}{c_{21} + c_{22}} < \frac{1}{c_{11} + c_{12}} \qquad (15)$$

şi

$$\lambda_2 = \frac{1}{z_1 (c_{21} + c_{22})} = 1; \quad \xi = \lambda_2 c_{22} z_2$$

Pentru echilibru în ambele faze:

$$z_1 = z_2 = \frac{1}{c_{11} + c_{12}} = \frac{1}{c_{21} + c_{22}} \qquad (16)$$

sau

$$c_{11} + c_{12} = c_{21} + c_{22} \qquad (16\,a)$$

dar sistemul nu mai permite calculul valorilor λ_1, λ_2 şi ξ fiind nedeterminat. Se obţin doar limitele acestor valori din expresia:

$$\frac{\xi}{z_1} = \lambda_1 c_{12} + \lambda_2 c_{22} \qquad (17)$$

Pentru $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 1$, rezultă $\xi' = z_1 \lambda_2 c_{22} = 0{,}3$, iar pentru $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = 0$ rezultă $\xi'' = z_1 \lambda_1 c_{12} = 0{,}75$. Soluţiile $\xi \in [\xi', \xi'']$ sînt admisibile. Rezultatul este normal, echilibrul fiind indiferent [1]. Ecuaţiile (14—16) exprimă condiţiile pentru cele trei cazuri de echilibru posibile.

Rezultatele sînt în concordanţă deplină cu cele ce se obţin prin metoda termodinamicii clasice [1]. Nu există nici o dificultate legată de minime locale, iar avantajul simplităţii este evident. Aplicaţii la sisteme complexe vor fi prezentate într-o lucrare viitoare.

Bibliografie

1. HEIDEMANN, R. A., Chem. Eng. Sci., 33, 1978, p. 1517
2. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 363.
3. MARUŞCIAC, I., „Programare geometrică şi aplicaţii", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.
4. GEANĂ, D., Rev. Chim. Bucureşti, **31**. 1980, p. 491.

Intrat în redacţie: 17 XII. 1980

* * *

ELENA CUREA, MARIUS BOJIȚĂ și LIANA BOLETĂ

Titrarea potențiometrică simultană a fenobarbitalului și a clorhidratului de papaverină

Stabilirea unor metode care să evalueze cantitativ substanțele medicamentoase din formele de administrare fără a necesita separarea lor prealabilă sau îndepărtarea excipienților, reprezintă unul dintre obiectivele cele mai importante ale analizei farmaceutice.

În acest scop în lucrare se descrie o metodă potențiometrică de titrare simultană în mediu neapos a fenobarbitalului și clorhidratului de papaverină din comprimate și supozitoare « Lizadon » (UMB-București).

Ținînd seama de datele din literatură care tratează reacțiile acido-bazice în dimetilsulfoxid [1, 3, 4], care au definit caracteristicele generale ale scării de aciditate în acest solvent și proprietățile lui electrochimice [2,5—9] s-a utilizat cu bune rezultate dimetilsulfoxidul (DMSO) ca mediu de reacție și hidroxidul de tetrametilamoniu (HTMA) ca titrant. Pentru evidențierea electrochimică a punctului de echivalență s-a utilizat un *p*H-metru tip OP—205 Radelkis (R.P.U.) echipat cu un electrod de sticlă și unul de calomel.

Partea experimentală

Se cîntărește într-un pahar Berzelius de 50 ml, aproximativ 50—100 mg pulbere amestec 1 : 1 fenobarbital: clorhidrat de papaverină (A) sau pulbere comprimat « Lizadon » (B) care se dizolvă, respectiv se suspendă în 30 ml DMSO. Dintr-o microbiuretă, titrantul HTMA 0,1 N în etanol (titru stabilit cu acid benzoic) se adaugă sub agitare magnetică în porțiuni de 0,1 ml și se înregistrează variația de potențial în funcție de volumul de titrant.

În cursul titrării s-a stabilit și concordanța dintre zona de viraj a indicatorului albastru de timol cu momentul de echivalență determinat din punctul de inflexiune al curbei care menționează în ordonată valoarea potențialului (mV) și în abscisă volumul soluției titrante (ml) sau din valoarea maximă a raportului $\Delta E/\Delta V$. Prima inflexiune corespunde fenobarbitalului iar cea de a doua clorhidrantului de papaverină, care fiind sarea unui acid tare cu o bază slabă poate fi titrată ca un acid slab de tip Brönsted (BH^+) (fig. 1).

Prezența excipienților, a aminofenazonei și a atropinei sulfurice (0,3 mg. — se găsește sub limita de sensibilitate a metodei), nu influențează rezultatele determinărilor.

În cazul determinării acestor principii active din supozitoare „Lizadon" (C), se cîntărește exact un supozitor, se dizolvă la cald într-un pahar Berzelius de 50 ml, în 30 ml DMSO. După răcire și filtrare se titrează cu HTMA 0,1 N în condițiile descrise.

Tabelul 1

Forma farmaceutică	Compoziția	Conținut, mg/doză	Găsit (media a 10 determinări), %
A	Fenobarbital	50—100	99,05±0,012
	Papaverină HCl	50—100	100,81±0,075
B	Papaverină HCl	60	98,57±0,087
	Atropină sulfurică	0,40	
„Lizadon" comprimate	Fenobarbital	30	98,87±0,123
	Aminofenazonă	150	
	Excipient q.s. pt. un comprimat		
C	Papaverină HCl	30	98,95±0,065
	Atropină sulfurică	0,30	
„Lizadon" supozitoare	Fenobarbital	20	99,06±0,066
	Butir cacao q.s. pt. un supozitor		

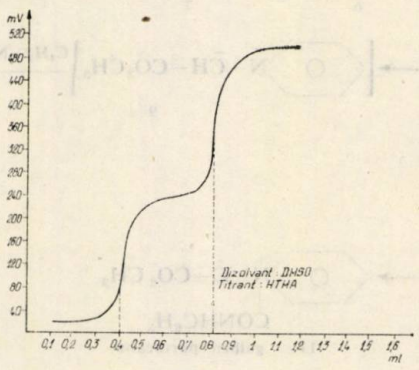


Fig. 1.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabelul 1 și reprezintă media a 10 determinări efectuate pe fiecare dintre cele 3 tipuri de formule farmaceutice (A, B, C). Dintre solvenții neapoși studiați de autori (2 etoxi-etanol, dimetilformamidă, nitrobenzen, dimetilsulfoxid), în rezolvarea analitică a acestui amestec s-au obținut cele mai bune rezultate prin utilizarea DMSO, care prin puterea sa de solubilizare și prin scara de aciditate extinsă, permite diferențierea acidităților și oferă un domeniu larg de aplicabilitate în controlul medicamentului. Față de ceilalți titranți studiați (borohidrura de litiu, hidroxid de potasiu soluție etanolică, metoxid de sodiu, difenilguanidină) a fost preferat hidroxidul de tetrametilamoniu 0,1 N în soluție etanolică, care permite utilizarea unei game de aproximativ 20—25 unități de *p*H [8].

Erorile obținute pentru determinarea fenobarbitalului și clorhidratului de papaverină se încadrează în limitele admise de normele în vigoare. Metoda este rapidă, economică și eficientă.

Bibliografie

1. ALBAGLIA, BUCKLEY A., LAST A. M., STEWART R., J. Amer. chem. Soc. **95**, 1973, p. 4711.
2. BENOIT R. L., BUISSON C., Electrochim. Acta **18**, 1973, p. 105.
3. BERCIK J., HLADKY L., CAKRT M., Fresenius Z. Anal Chem **261**, 1972, p. 113.
4. COURTOT-COUPEZ J., MADEC C., Bull. Soc. Chim. Fr. 4621, 1971, p. 4621; Chem. Abstr. 1972, p. 76.
5. HODE C., LEMAHIEU G., RESIBOIS B., Analusis **1**, 1972, p. 212.
6. LEMAHIEU C., HODE C., LEMAHIEU G., RESIBOIS B., Ann. Pharm. Fr. **30**, 1972, p. 755.
7. LEMAHIEU C., HODE C., LEMAHIEU G., RESIBOIS B., J. Pharm. Belg. **28**, 1973, p. 75.
8. LEMAHIEU C., HODE C., LEMAHIEU G., RESIBOIS B., J. Pharm. Belg **28**, 1973, p.83.
9. LAGOWSCKI J.,J., Analyt. chem. **46**, 1974, p. 5.

Dr. ELENA CUREA, dr. MARIUS BOJIȚĂ și farm. LIANA BOLETĂ, Institutul de medicină și farmacie—Cluj-Napoca. Facultatea de farmacie.

Intrat în redacție: 27. II. 1980.

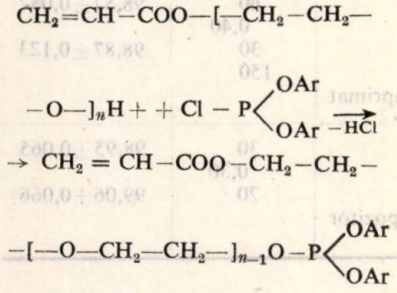
* * *

MIOARA SURPĂȚEANU, GHEORGHE SURPĂȚEANU, MARIA GĂBURICI, MAGDA PETROVANU, ARIADNA SAUCIUC, NICOLAE ANTOHE și CONSTANTIN MOISA

Dozarea acidului clorhidric absorbit în acrilații de polietilenglicoldiarilfosfit

Dozarea acizilor minerali, prezenți în diverse medii de reacție, ridică probleme din punctul de vedere al solubilizării acestora în solvenții organici sau al solubilizării substanțelor organice în apă.

O astfel de situație se întîlnește în cazul dozării acidului clorhidric rezultat din reacția de condensare a acrilatului de polietilenglicol cu fosforoclorurit de diaril



Acidul clorhidric rezultat din reacție se poate fixa la un atom de oxigen din lanțul polietoxilat sau la un atom de oxigen legat de fosfor, conducînd la sărurile de oxoniu respective, instabile. Prin descompunerea sărurilor de oxoniu pot apărea diverși carbocationi, de asemenea instabili, care la rîndul lor pot iniția o serie de reacții secundare [1–5]. Cu alte cuvinte prezența acidului clorhidric în mediul de reacție conduce la impurificarea acrilaților de polietilenglicoldiarilfosfit.

Dozarea acidului clorhidric rezultat în astfel de reacții de condensare se impune din necesitatea de a-l neutraliza în vederea eliminării reacțiilor secundare inițiate de acesta.

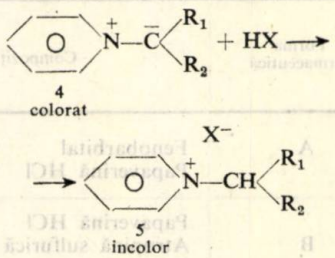
Acrilații de polietilenglicoldiarilfosfit sînt în general puțin solubili sau insolubili în apă. Pe de altă parte, acidul clorhidric este solubil în apă dar insolubil în anumite proporții în diverși solvenți organici.

Pentru o dozare corectă a acestuia este nevoie de obținerea unor medii omogene, solvent organic–apă.

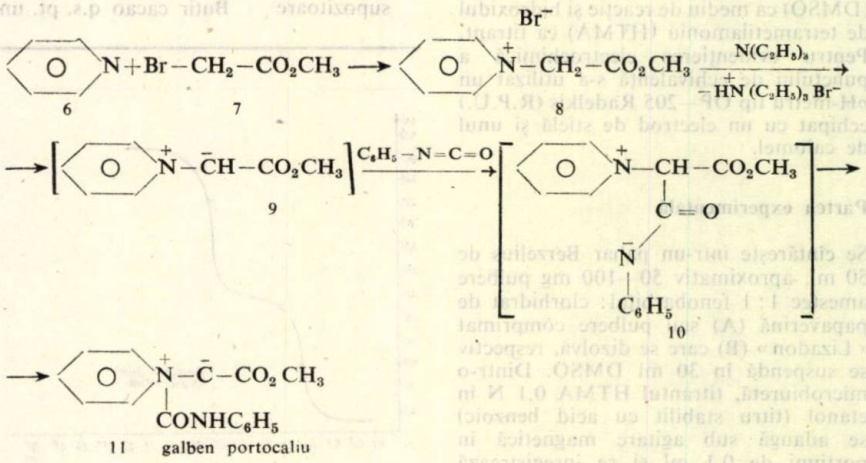
Scopul acestei lucrări constă în determinarea acidului clorhidric rezultat în reacția de condensare dintre acrilații de polietilenglicol (de diverse greutăți moleculare) și fosforocloruriții de diaril. Încercările de a doza titrimetric acidul clorhidric au eșuat tocmai din imposibilitatea de a realiza medii apoase omogene cu acrilații de polietilenglicoldiarilfosfit.

Rezultate și discuții

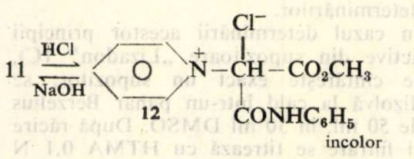
Este cunoscut faptul că unele cicloimoniuilide [6] puternic colorate, reacționează cu acizii conducînd la sărurile de cicloimoniu corespunzătoare incolore



În acest sens, s-a sintetizat N-fenilamidocarbometoxipiridiniu metilida 11 după metoda sării [7–9] și reacția cicloimoniu ilidelor carbanion monosubstituite eliberate *in situ* cu izocianați [10]:



Ilida 11 reacționează cu acidul clorhidric, rezultînd sarea de cicloimoniu corespunzătoare. Reacția este reversibilă



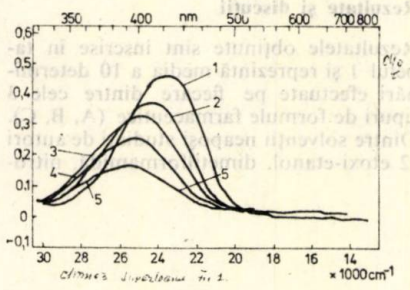


Fig. 1.

Ilida 11 reacționează cu o gamă foart variată de acizi minerali (HCl, HBr, HI H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, etc.) și aciz organici (HCOOH, CH_3COOH, etc.). Acest fapt sugerează posibilitatea aplicării metodei ulterior prezentate în vederea determinării acizilor menționați. Mai mult decît atît, reacția anterioară poate fi aplicată și pentru determinarea aciditații totale create de un amestec de acizi. În figura 1 este redată variația maximului de absorbție din vizibil al N-fenilamidocarbometoxipiridiniu metilidei în soluții dimetilformamidă–apă, de diverse concentrații. Spectrele au fost înregistrate cu un aparat Spekord UV-Vis.

Se observă o deplasare a maximului de absorbție spre numere de undă mai mici odată cu creșterea concentrației de apă.

Această constatare permite alegerea cu exactitate a maximului de absorbție în vederea fotocolorimetrării soluțiilor.

Trasarea curbei-etalon s-a făcut după cum urmează.

Volume egale din soluția de ilidă în dimetilformamidă, de concentrație $5 \cdot 10^{-4}$ M, s-au amestecat cu volume diferite dintr-o soluție apoasă titrată de acid clorhidric ($4{,}8125 \cdot 10^{-4}$ M). Volumul total al fazei apoase s-a păstrat însă egal în raport cu volumul dimetilformamidei, prin adăugare ulterioară de apă. Raportul în volum, între dimetilformamidă și apă este 1:1. Citirile au fost efectuate cu un aparat Spekol la $\lambda = 416$ nm.

În tabelul 1 sînt redate valorile absorbanțelor diverselor probe în funcție de concentrația ilidei rămasă în soluție, respectiv dependența absorbanței în funcție de cantitatea de acid clorhidric adăugat.

Legea Lambert-Beer se verifică. Există o dependență liniară între concentrația acidului clorhidric și absorbanta soluției (fig. 2).

Tabelul 1

	ml sol. ilidă 5.10^{-4} M	ml H_2O	ml HCl $4,8125 \cdot 10^{-4}$ M	g HCl	A
1	4	3,5	0,5	$0,88 \cdot 10^{-7}$	0,235
2	4	3,0	1,0	$0,76 \cdot 10^{-7}$	0,205
3	4	2,5	1,5	$2,64 \cdot 10^{-7}$	0,178
4	4	2,0	2,0	$3,51 \cdot 10^{-7}$	0,145
5	4	1,5	2,5	$4,39 \cdot 10^{-7}$	0,125
6	4	1,0	3,0	$5,27 \cdot 10^{-7}$	0,100
7	4	0,5	3,5	$6,15 \cdot 10^{-7}$	0,080
8	4	0,0	4,0	$7,03 \cdot 10^{-7}$	0,068

Dat fiind faptul că acidul clorhidric consumă o parte din ilidă, dreapta obținută are orientarea redată în figura 2. Pe abscisă se dau volumele soluțiilor de acid clorhidric $4,8125 \cdot 10^{-4}$ M precum și cantitățile, în grame de acid clorhidric, corespunzătoare volumelor respective. Ecuația dreptei reprezentată în figura 2 este următoarea:

$$y = -277590,9446\ x + 0,2517$$

unde y reprezintă absorbanta, iar x concentrația acidului clorhidric (g). Dreapta a fost corectată după metoda celor mai mici pătrate.

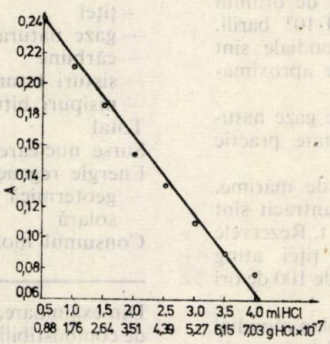


Fig. 2.

Chim. MIOARA SURPĂȚEANU, dr. chim. GHEORGHE SURPĂȚEANU, chim. MARIA GĂBURICI, prof. dr. doc. MAGDA PERTOVANU, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de chimie și inginerie chimică.
Dr. chim. ARIADNA SAUCIUC și chim. NICOLAE ANTOHE, ICECHIM. Centrul de cercetări pentru fibre chimice-Săvinești.
Dr. chim. CONSTANTIN MOISA, ICECHIM. Centrul de cercetări pentru fibre chimice-Săvinești. Laboratorul de cercetări C.F.S.-Iași.

Ulterior metoda a fost aplicată cu succes în vederea determinării acidului clorhidric degajat în reacția de condensare dintre fosforocloruritul de difenil și acrilatul de polietilenglicol. Rezultatele obținute au permis găsirea condițiilor optime pentru reacția de condensare și stabilirea cantității de amină necesară neutralizării acestuia.

Avînd în vedere faptul că ilida 11 poate suferi în timp o ușoară descompunere fotochimică, este indicat ca soluția de ilidă să fie preparată înainte de utilizare. Trebuie controlat cu atenție *p*H-ul apei distilate utilizată în determinări.

Această metodă poate fi folosită pentru determinarea concentrației a diverși acizi minerali și organici.

Bibliografie

1. ARBUZOV, A. E., IMAEV, M. G. Izv. Acad.. Nauk., S.S.S.R., 1959, p 171.
2. ARBUZOV, A. R., Russ Phys. J. Chem. Soc. **46**, 1914, p. 291.
3. MILABENDZKI, T., Chem. Ber., **45**, 1912, p. 298.
4. MILABENDZI, T., Chem. Polsk., **15**, 1917, p. 89.
5. KUZNETZOV, E. V., BAKHITOV, M.I., Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., **141**, 1961, p. 1105
6. ZUGRVĂESCU, I., PETROVANU, M., „Chimia N-ilidelor". Ed. Academiei, R.S.R., București 1974, p. 193.
7. KRÖHNKE, F., Chem. Ber., **68**, 1935, p. 1177.
8. KRÖHNKE, F., Chem. Ber., **70**, 1937, p. 543.
9. KRÖHNKE, F., Chem. Ber., **83**, 1939.
10. SURPĂȚEANU, G., FOCA, N., RUCINSCHI, E., ZUGRĂVESCU, I., An. Univ. Iași, **19**, 1973, p. 31.

Intrat în redacție: 20. X. 1980

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A IZOPRENULUI

Brevet R.S.R. 71113

Prezenta invenție se referă la un procedeu de polimerizare stereospecifică a izomerului în prezență de catalizator obținîndu-se *cis*-1,4- poliizoprenul cu masă moleculară ridicată, cu conținut ridicat în unități *cis*-1,4 și proprietăți fizico-mecanice superioare.

Procedeul conform invenției constă în faptul că polimerizarea izoprenului se efectuează în prezența unui complex catalitic Ziegler-Natta, modificat cu un amestec eutectic constituit din 71% molare difenileter și 29% molare bifenil, adăugat la $TiCl_4$ în astfel de cantități încît raportul molar difenileter/$TiCl_4$ să fie cuprins între 0,1 și 1 și raportul molar bifenil/$TiCl_4$ între 0,03 și 05.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— conduce la un cauciuc poliizoprenic cu proprietăți fizicochimice și fizico-mecanice superioare;

— datorită faptului că la temperatura ambiantă este lichid, modificatorul din prezenta invenție poate fi dozat și manipulat cu ușurință, spre deosebire de difenileter, solid la temperatura ambiantă, care pentru dozare necesită în instalație utilaje pentru aducere în stare lichidă;

— bifenilul din modificator permite reducerea proporției de difenileter sub valorile publicate;

— fiind un agent termic obișnuit în industria chimică, modificatorul din prezenta invenție este ușor accesibil;

— economicitatea procedeului, datorită raporturilor molare scăzute la care se utilizează modificatorul și concentrațiile mici de catalizator la care se poate polimeriza izoprenul.

Dosar nr: 96145 Int. Cl: C 08 F 36/08
Data înregistrării: 30.12.78. Titular: Combinatul petrochimic-Brazi, Ploiești.
Data publicării: 08.06.1979

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspectivele resurselor mondiale energetice

Criza mondială de energie nu este generată de faptul că omenirea nu dispune de resurse energetice suficiente ci de faptul că începe să nu mai dispună de una din resurse, și anume de hidrocarburi. Aceasta este cea mai curată și cea mai scumpă materie primă energetică și omenirea a consumat-o cu preponderență pînă în anii 1973—1974 cînd a început scumpirea țițeiului.

Dintr-un studiu recent efectuat în străinătate se desprinde concluzia că actuala criză a energiei reprezintă în fond faptul că omenirea nu dispune de resursele dorite unde și cînd are nevoie, la prețurile pe care le poate plăti.

Astfel rezervele mondiale de țiței recuperabile sînt de ordinul a 240—260 gigatone, echivalente cu $1610—1820 \cdot 10^9$ barili. În ceea ce privește gazele naturale rezervele mondiale sînt estimate la 10 500 exajouli ($1680 \cdot 10^9$ barile) din care aproximativ 150 exajouli nu sînt încă descoperite.

Exprimate în echivalent țiței, rezervele mondiale de gaze naturale reprezintă $1680 \cdot 10^9$ barili, respectiv o cantitate practic egală cu cea a rezervelor mondiale de țiței.

Rezervele de cărbune sînt de cu totul alt ordin de mărime. Astfel numai rezervele de cărbune brun, huilă și antracit sînt de 10 125 mrd. t din care cele cunoscute de 637 mrd. t. Rezervele mondiale de cărbune exprimate în echivalent țiței ating $86\,700 \cdot 10^9$ barile ceea ce reprezintă de fapt rezerve de 100 de ori mai mari decît cele de țiței.

În ceea ce privește rezervele de resurse nucleare pe plan mondial acestea nu sînt în întregime identificate. Pentru determinarea ordinului de mărime trebuie menționat că rezervele mondiale de uraniu recuperabil sînt de ordinul a trei mil. t, iar de toriu de ordinul a 630 mil. t. În afara acestora peste un mil. t de uraniu sînt disponibile la costuri mai mari în timp ce rezervele nedescoperite sînt estimate de diverși experți între 80 și 280 mil. t.

Energia geotermică există în cantități practic nelimitate numai că posibilitățile de valorificare a acesteia sînt limitate numai la 10% din suprafața terei situație în care pînă în anul 2025 se va ajunge să se valorifice anual circa 10 exajouli (echivalent cu 1,6 mrd. barili de țiței).

Energia hidroelectrică posibil de valorificat pe plan mondial este echivalentă cu circa 35 exajouli/an, respectiv 5,6 mrd. barili țiței.

Alte surse energetice neconvenționale există în rezerve ce trebuie avute în vedere, întrucît constituie un valoros potențial. Astfel, resursele mondiale de nisipuri bituminoase ating aproximativ 400 gigatone, cele de țiței ce se vor putea recupera prin noi tehnologii din cîmpurile petrolifere considerate astăzi epuizate, aproximativ 165 gigatone, iar depozitele submarine de țiței, precum și cele polare dispun de rezerve de circa 230 gigatone. Gazele naturale rezultate din zăcămintele de cărbuni și de șisturi bituminoase menținute sub presiuni geologice uriașe pot constitui, de asemenea, o importantă resursă energetică, rezervele mondiale fiind estimate la peste 100 000 exajouli respectiv 160 000 mrd. barili.

În ceea ce privește energia solară, aceasta este, de asemenea o sursă practic inepuizabilă. În afara energiei solare ca sursă directă de energie, ea se manifestă indirect sub forma altor resurse ca de exemplu, energia eoliană, energia valurilor, energia termică a oceanelor și, în sfîrșit, biomasa. Din estimările recente a unor cercuri de specialitate numai enegia eoliană singură reprezintă anual 11 000 exajouli, iar energia solară sub toate formele este de 500 ori mai mare, rêprezentînd anual de 13 000 de ori consumul mondial actual de combustibil fosili și de energie nucleară produsă.

În fața unor astfel de estimări nu se poate trage decît concluzia că omenirea deține resurse foarte abundente de energie, rezervele totale de combustibili fosili fiind echivalente cu 93 000 mrd. t de țiței echivalent la care se adaugă milioanele de tone de uraniu și toriu, precum și sutele de mii de miliarde de barili de țiței echivalent ce provin din energia solară.

Din rezervele menționate, nu toate sînt însă în prezent accesibile. În tabelul 1 se indică în barili $\cdot 10^9$ țiței echivalent resursele de energie accesibilă în prezent și consumul total actual de energie.

Tabelul 1

	Barili $\times 10^9$
Combustibili fosili	
— țiței	570
— gaze naturale	400
— cărbune	3 570
— șisturi bituminoase	210
— nisipuri bituminoase	210
Total	4 900
Surse nucleare	0,002 pe an
Energie regenerabilă	
— geotermică	0,007 pe an
— solară	neglijabilă
Consumul mondial actual	48

Din examinarea acestui tabel se desprinde concluzia că rezervele de combustibili fosili, accesibili astăzi acoperă necesarul mondial de resurse energetice la nivelul consumului actual, pentru o perioadă de 100 ani.

Resursa cea mai bogată de energie, și anume cea solară, care prezintă și avantajul de a fi regenerabilă, este folosită în prezent în cantități neglijabile, situație care duce la concluzia că omenirea nu s-a orientat pînă în prezent pe folosirea unor resurse a căror rezerve sînt inepuizabile sau foarte mari, ci spre cele care au fost pînă în prezent cele mai accesibile și cu costurile cele mai mici. Neconcordanța ce s-a creat între resurse și consum rezultă din tabelul 2, unde se indică în procente, la nivelul anului 1972 (înainte de începerea perioadei de creștere în cascadă a prețului țițeiului) structura consumului mondial în paralel cu structura rezervelor mondiale accesibile.

Tabelul 2

	Consum	Resurse accesibile
Combustibili fosili din care:	100	100
— țiței	50,6	11,6
— gaze naturale	20,3	8,2
— cărbuni	29,1	72,8
Hidrocarburi neconvenționale	0,0	7,5
Combustibili regenerabili din care:	100	100
— resurse hidraulice	35	99
— resurse solare	30	1
— resurse geotermice	65	1

La aceste date, mai trebuie adăugat faptul că din consumul total mondial de energie al anului 1972, 84,4% a fost realizată pe baza combustibililor fosili, 14,9% pe baza combustibililor regenerabili și 0,7% energie nucleară. Din examinarea datelor prezentate rezultă că deși din punct de vedere al rezervelor de combustibili fosili, cărbunii reprezintă aproape trei pătrimi, iar țițeiul cu puțin peste o zecime, din punct de vedere al consumului de combustibili fosili, energia obținută din acestea a

rezultat în proporţie de peste 70% din resursele cu cele mai mici rezerve (ţiţeiul şi gazele naturale), cărbunii fiind folosiţi în proporţie mult mai mică decît cele corelate cu rezervele accesibile.

O decorelare între structura rezervelor accesibile şi structura consumului acestora apare şi în cazul rezervelor recuperabile. Constrînsă de necesităţi omenirea va acţiona în anii care urmează pe linia lichidării acestei neconcordanţe în sensul trecerii de pe hidrocarburi pe cărbuni, pe alte surse neconvenţionale de hidrocarburi (nisipuri şi sisturi bituminoase), precum şi pe valorificarea mai intensă a energiei solare sub toate formele în care acesta se regăseşte în natură. Desigur, folosirea intensivă a acestor surse implică noi tehnologii, iar în ceea ce priveşte cărbunele, şi tehnologii legate de folosirea acestuia în condiţiile nepoluării mediului înconjurător, situaţia în care sînt necesare mari investiţii. În aceeaşi situaţie se află şi energia nucleară care se va extinde rapid în anii care urmează.

Din studiile făcute rezultă că nu toate naţiunile fac în prezent o politică realistă energetică în sensul că nu trec cu curaj la rezolvarea problemei energetice pe calea cea mai corectă. Astfel, unele naţiuni cum este de exemplu Republica Sud-Africană valorifică la maximum resursele proprii pentru a nu recurge la import, chiar în situaţia în care costul energiei este mai mare. Altele, dispunînd de resurse energetice superioare le valorifică la costuri artificial mai mici nerecuperîndu-şi nici măcar cheltuielile de înlocuire ale instalaţiilor folosite, cum este de pildă S.U.A.

Problema reorientării industriei energetice pe noi resurse necesită investiţii foarte mari în raport cu cele ce erau necesare pentru obţinerea energiei din hidrocarburi şi ezitările ce se menţin încă în unele ţări cu privire la abordarea acestei treceri, vor crea dificultăţi şi mai mari în viitorul apropiat.

Ţările socialiste au început să treacă masiv în ultimul deceniu pe folosirea cărbunilor, a energiei nucleare, a energiei solare, iar planurile de dezvoltare pentru cincinalul 1981—1985 prevăd o intensificare a acestei acţiuni pentru asigurarea unei dezvoltări echilibrate a economiilor lor.

Paralel cu această acţiune pe plan mondial se desfăşoară o amplă acţiune de reducere a consumurilor energetice prin îmbunătăţirea tehnologiilor existente, prin reducerea pierderilor de căldură, prin noi forme de recuperare a căldurilor reziduale, astfel ca dezvoltarea producţiei de bunuri materiale să se realizeze cu consumuri energetice mai mici decît în prezent.

Hydroc. Proc. nr. 7/1980.

M.L.

Tendinţe privind producţia de olefine în ţările vest-europene

Dintr-un studiu efectuat de compania belgiană Philips Petroleum Chemicals cu privire la evoluţia producţiei şi consumului de olefine în următoarele decenii se desprinde concluzia că industria petrochimică se va redresa în ţările vest-europene în jurul anului 1990 cu condiţia ca în deceniul 1980—1990 să nu se mai construiască alte capacităţi de cracare decît cele anunţate pînă acum.

Industria petrochimică vest-europeană este confruntată cu o serie de aspecte de natură economică care în prezent îi creează mari dificultăţi. Printre acestea sînt de menţionat:

— costul materiilor prime petrochimice în Europa comparativ cu ţările producătoare de ţiţei;

— pierderea unor pieţe consumatoare de polimeri ca urmare a construirii unor instalaţii de piroliză şi de polimerizare proprii în ţările producătoare de ţiţei;

— eficienţa economică a instalaţiilor de cracare în condiţiile creşterii continue a preţurilor resurselor energetice.

În tabelul de mai jos se indică evoluţia producţiei şi consumului de etilenă al ţărilor vest-europene în perioada 1964—1978 în mii t:

Anul:	1964	1969	1974	1978
Producţie	1690	4850	10300	11035
Consum intern	1730	4800	8975	9955
Export (direct şi sub formă de derivaţi)	—40	50	1325	1080

Din examinarea cifrelor menţionate se desprind următoarele concluzii:

— dacă producţia de etilenă a cunoscut în perioada 1964—1969 un indice mediu anual de creştere de 23% acesta a scăzut continuu în anii care au urmat, la 16% în perioada 1969—1974 şi, respectiv la 1,7% în perioada 1974—1978.

— consumul intern de etilenă care în anul 1964 a fost acoperit recurgîndu-se şi la import, a cunoscut, de asemenea, din punctul de vedere al indicelui mediu anual de creştere, un declin continuu. Astfel, de la un indice mediu anual de creştere al consumului intern de 43% între 1964 şi 1969, acesta a scăzut la 13% în perioada 1969—1974 şi, respectiv la 2,6% în perioada 1974—1978;

— în ceea ce priveşte exportul de etilenă direct şi sub formă de derivate indicele mediu anual de creştere a scăzut de la 93% în perioada 1969—1974 la —4,5% în perioada 1974—1978. Pentru perioada 1978—1985 consumul de etilenă al ţărilor vest-europene exprimat în mii t şi repartizat pe principalele produse finite fabricate din etilenă, este dat în tabelul 1.

Tabelul 1

	1978	1985
Total consum etilenă din care:	11 035	14 885
pentru polietilenă de joasă presiune	4425	5 605
din care, export	485	500
pentru polietilenă de joasă presiune	1 650	2 395
din care export	290	300
pentru policlorura de vinil	1 835	2 495
din care export	85	115
pentru copolimeri stirenici	600	890
din care export	85	85
pentru etilenglicol	735	830
din care export	125	75
pentru alţi derivaţi de oxid de etilenă	651	810
pentru alţi derivaţi	1 295	1 865
din care export	10	10

Din examinarea acestui tabel rezultă că indicele anual de creştere al consumului de etilenă este în medie de 4,4%, situaţie în care producţia de etilenă a statelor vest-europene la nivelul anului 1985 se apreciază că va atinge 15 mil. t. În această situaţie, indicele de utilizare al instalaţiilor de piroliză pentru obţinerea etilenei care a fost de 81% în anul 1974 şi care a scăzut la 75% în anul 1978 se apreciază că va spori — neesenţial — la 77% în anul 1985.

Din produsele fabricate din etilenă şi destinate exportului din ţările menţionate, polietilena singură reprezintă 70% iar toate termoplasticele împreună 90%. Şi aceasta în condiţiile în care exportul de derivaţi ai etilenei se menţine constant pînă în anul 1985 la un mil. t, În această ipoteză ex-

portul țărilor vest-europene a scăzut de la 13% din consumul total în anul 1974 la 10% în 1978 urmînd ca pînă în anul 1985 ponderea exportului să scadă în continuare la 7%.
Capacitatea totală nominală de producție a etilenei în țările vest-europene se apreciază că va spori de la 14 695 mii t în 1978 la 19 400 mii t în 1985.

Pentru perioada 1985—1990 la elaborarea prognozei se întîmpină dificultăți și mai mari datorită în principal faptului că pînă atunci atît țările din orientul Mijlociu cît și cele din nordul Africii își vor construi și pune în funcțiune suficiente capacități de producție pentru obținerea monomerului cît și a derivatelor de care are nevoie așa încît nu se întrevede posibilitatea de export a derivaților etilenei din țările vest-europene, producția acestora de etilenă fiind nevoită a se limita la acoperirea consumului intern. În această situație s-au întocmit două variante de prognoză și anume:

— o variantă optimistă în care creșterea medie anuală a consumului intern de etilenă este de 4% iar exportul de derivați de etilenă este menținut la 500 000 t/an echivalent etilenă. În aceste condiții consumul de etilenă al țărilor vest-europene la nivelul anului 1990 este apreciat la 16 800 000 t la care, dacă se adaugă și consumul destinat produselor de export (500 000 t) se ajunge la un consum total de 17 300 000 t consum ce urmează a fi acoperit din producția proprie cu un indice de utilizare a capacităților instalațiilor de 89% în ipoteza că în perioada 1985—1890 nu se mai dezvoltă noi capacități de piroliză;

— o variantă pesimistă în care creșterea consumului intern de etilenă este de numai 3% în medie anual în perioada 1985—1990, situație în care consumul anului 1990 este de numai 16 000 000 t din care 15 000 000 t vor fi asigurate din producția proprie, iar un mil. t se va asigura din import sub formă de polimeri. În această situație indicele de utilizare al capacităților dê producție pentru etilenă va scade sub 75%.
Este de menționat faptul că varianta pesimistă este destul de realistă în sensul că pe baza investițiilor anunțate, la nivelul anului 1990 capacitatea totală instalată de etilenă a țărilor din Orientul Mijlociu, nordul Africii și Turcia este estimată la circa 4 mil. t iar consumul intern dedus pe baza consumului pe locuitor se apreciază că nu va depăși 1,7 mil. t. În această situație, chiar dacă instalațiile vor funcționa la 80% din capacitate va exista un excedent de producție de circa 1,5 mil. t (exprimate în echivalent etilenă) care va trebui exportat.

O concluzie mai netă în ceea ce privește evoluția producției de etilenă a țărilor vest-europene în perioada 1985—1990 este greu de desprins și din cauza incertitudinii asigurării cu materii prime a capacităților instalate.

În ceea ce privește dinamica producției de propilenă este de menționat că producția a crescut de la 5 660 000 t în 1974 la 6 060 000 t în 1978. La nivelul anului 1985 se estimează că producția de propilenă va atinge 8 080 000 t din care 7 445 000 t vor fi realizate prin cracare catalitică și restul de 635 000 t prin cracare cu vapori de apă. Consumul total de propilenă a crescut de la 4 900 000 t în 1974 la 5 925 000 t în 1978 și se prevede a atinge 8 215 000 în anul 1985. În această situație excedentul de propilenă a scăzut de la 760 000 t în anul 1974 la 135 000 t în 1978 pentru ca în anul 1985 să se prevadă un import de 135 000 t propilenă în vederea acoperirii necesarului.
La nivelul anului 1990 consumul total de propilenă este apreciat că va atinge 9 450 000 t în timp ce producția, în funcție de cele două variante de propuneri folosite în cazul etilenei 8 100 000 sau 10 100 000 t situație în care importul de propilenă (sub formă de derivați) va fi de 700 000—2 000 000 t/an.
Prețul propilenei se apreciază că se va stabiliza în viitorii ani la 80—85% din prețul etilenei, iar indicii anuali de creștere a consumului de propilenă se apreciază că vor fi mai mari decît cei ai etilenei, probabil cu 1—1,5%. Dintr-un consum total de propilenă pentru uz intern de 7 775 000 t în anul 1985, 2 325 000 t vor fi destinate fabricării polipropilenei, 1 440 000 t pentru fabricarea acrilonitrilului și a derivaților acestuia, 630 000 t pentru fabricarea cumenului și a derivatelor lui, 575 000 t pentru fabricarea alcoolului izopropilic, 1 100 000 t pentru fabricarea oxoalcoolilor, 795 000 t pentru fabricarea propilenoxidului și a derivaților acestuia și restul de 900 000 t pentru alți compuși.
În ceea ce privește dinamica producției și consumului de butadienă situația este în mii tone, tabelul 2.

Tabelul 2

	1974	1978	1985	1990
Consum total intern din care:	1 100	1 060	1 295	1 425
— pentru cauciuc butadien-stirenic	700	620	645	700
— pentru cauciuc polibutadienic	135	145	225	255
— pentru alte cauciucuri	130	140	185	195
— în alte scopuri	140	155	240	275
în produse exportate	90	110	110	100
Producția de butadienă	1 460	1 585	1 915	2 095—1 695
Excedent	270	415	510	570—170

La nivelul anului 1990 cele două variante de producție sînt determinate de cele două variante ale producției de etilenă.
Din examinarea acestei dinamici rezultă că excedentul de butaetilenă crește în viitorul apropiat fără să se găsească desfacere, excedentul urmînd a se reduce spre sfîrșitul deceniului numai în varianta pesimistă, respectiv cînd producția de etilenă a țărilor vest-europene va fi minimală respectiv sub 15 000 000 t.
Indicii de creștere ai producției de cauciuc sintetic în țările vest-europene sînt foarte reduși în deceniul al nouălea ca urmare a stagnării ce se întrevede că industria de automobile, generată de creșterea continuă a prețului benzinei.

Hydroc. Proc. 5/80 M.L.

tehnico-științifice

Stadiul actual al chimizării cărbunilor

Întrucît, așa cum a rezultat dintr-o analiză anterioară cărbunele constituie cea mai abundentă resursă energetică, cercetările axate pe valorificarea cărbunilor sub formă de combustibili lichizi sau gazoși au luat o asemenea amploare încît în prezent se poate afirma că noile procedee de chimizare pot fi industrializate.

Trebuie menționat dintr-un început faptul că cea mai eficientă valorificare energetică a cărbunilor este arderea directă a acestora în cazane sau cuptoare.
Industria siderurgică necesită cocs pentru care mari cantități de cărbuni sînt supuse distilării, cu recuperarea și valorificarea subproduselor. Alte două căi de valorificare a cărbunilor sînt gazificarea și lichefierea cărbunilor.

Lichefierea cărbunilor poate decurge prin două procedee diferite, și anume: lichefierea directă și lichefierea indirectă. Aceasta din urmă a fost aplicată industrial în Africa de Sud.
În procedeele de lichefiere indirectă cărbunele este mai întîi gazificat pentru obținerea unui amestec de oxid de carbon și hidrogen. Gazele obținute sînt prelucrate atît la metanol, cît și prin procedeul

Fischer Tropsch. Metanolul este la rîndul său prelucrat catalitic pentru obținerea unei fracțiuni lichide de hidrocarburi de tipul benzinei.

În procedeele de lichefiere directă cărbunele măcinat este hidrogenat în suspensie într-o fracțiune petrolieră la presiuni și temperaturi ridicate produsele rezultate depinzînd de gradul de hidrogenare și de condițiile de presiune și temperatură folosite. În această grupă de procedee se încriu procedeele Solvent Refined Coal (STC), Exxon Donar Solvent și H—Coal.

În ceea ce privește gazificarea cărbunilor aceasta constă din tratarea lor cu oxigen și vapori de apă la temperaturi și presiuni ridicate cu formarea de gaz de sinteză a cărui putere calorică este în medie o treime din cea a gazului natural. Gazul de sinteză fiind un amestec al oxidului de carbon și hidrogen el poate fi întrebuințat fie drept combustibil gazos fie ca materie primă pentru sinteza amoniacului și a metanolului. Printre tehnologiile de gazifiere folosite, procedeul Lurgi apare a fi cel mai răspîndit. În procesul de gazificare a cărbunilor problema cea mai dificilă este combaterea tendinței de aglomerare a cărbunilor în timpul încălzirii, situație ce a fost mult ameliorată la noile procedee.

Extinderea utilizării noilor procedee de lichefiere sau gazificare a cărbunilor a fost mulți ani întîrziată de costul ridicat al produselor rezultate în comparație cu prețul produselor petroliere. Recentele creșteri ale prețului țițeiului au eliminat avantajele țițeiului asupra cărbunilor. Un studiu efectuat anul trecut cu privire la utilizarea cărbunilor intitulat „Studiul cărbunelui pe plan mondial" (Wocol) duce la concluzia că utilizarea cărbunelui duce la costuri estimate la jumătatea celor rezultate în cazul folosirii țițeiului în scopuri energetice la 35 $/baril.

Aplicarea practică a lichefierii indirecte a cărbunilor pe scară industrială este confirmată de cele trei instalații Sasol construite în Africa de Sud. Pe baza experienței acumulate s-a studiat posibilitatea construirii unor astfel de instalații în S.U.A. În prețuri 1980 o astfel de instalație ar costa 3,6 miliarde dolari și ar prelucra 40 000 t/zi cărbuni. Dintr-o astfel de instalație ar rezulta zilnic 58 000 barili benzină, motorină și combustibili pentru turboreactoare, la costuri egale cu cele ale produselor petroliere similare, dacă țițeiul ar fi luat la prețul de 48 $/barila, cît este apreciat a ajunge în anul 1985.

În vara trecută companiile Sasol și Fluor Corp. au anunțat că vor colabora pentru folosirea tehnologiei Sasol în S.U.A. Instalația Sasol II din Africa de Sud care a fost pusă în funcțiune în anul 1980 cuprinde două instalații de gazificarea cărbunilor tip Lurgi, o instalație de purificarea gazelor tip Rectisol și o instalație de lichefiere tip Synthol. Această instalație prelucrează anual 27 mil. t de cărbuni. În anul 1983 se preconizează punerea în funcțiune a celei de a treia instalații Sasol.

În R. F. Germania pe baza proiectelor date publicității în perioada 1983—1992 vor fi puse în funcțiune 14 instalații de gazificare sau lichefiere a cărbunilor. Companiile ce preconizează a realiza acest program au solicitat subvenții din partea statului în valoare de 7,6 mrd. dolari în prețuri 1980. Deocamdată guvernul vest-german va cheltui în anii 1981—1982 circa 40 mil. de dolari pentru studii de fezabilitate. Trebuie menționat faptul că pentru majoritatea instalațiilor ce se preconizează a fi construite în cadrul programului amintit, sînt în fază pilot, pe baza programului de chimizare a cărbunilor întocmit în anul 1974, cheltuielile de cercetare efectuate pînă în prezent depășind 35 mil. dolari. Principalele instalații pilot incluse în acest program sînt următoarele:

— o instalație de gazificarea carăbunilor cu o capacitate de prelucrare de 150 t/zi aparținînd companiei Ruhr-Chemie care a preluat și modificat procedeul Texaco pentru a-l aduce în situația de a putea fi aplicat pe scară industrială.

În stadiul actual de experimentare, instalația pilot a demonstrat pe deplin posibilitatea obținerii de produse de oxosinteză din cărbuni. Etapa următoare constă din realizarea unei instalații cu o capacitate de producție de 100 000 Nm^3/oră gaze de sinteză;

— o instalație semiindustrială a companiei Shell amplasată la rafinăria de la Hamburg care experimentează procedeul de gazificare Shell-Koppers, a căror cercetări în fază de laborator au început încă din anul 1976;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrarea de 24 t/zi cărbune amplasată la Köln, pentru experimentarea procedeului de gazificare Hoechst Uhde;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 170 t/zi pentru obținerea gazului de sinteză și a gazului natural substituit prin procedeul Lurgi în pat fix, aparținînd Companiei Ruhr și Lurgi Kohle;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 1700 t/zi pentru experimentarea procedeului Lurgi în pat fix în vederea producerii de abur și, respectiv, de energie electrică, avînd o putere instalată de 170 MW;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 24 t/zi și o instalație semiindustrială de 360 t/zi pentru obținerea energiei electrice prin procedeul VEW.

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 264 t/zi pentru obținerea gazului de sinteză prin procedeul Saarberg-Otto de gazificarea slamului de cărbune;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 35 t/zi pentru producerea gazului de sinteză prin procedeul KGN în pat fix;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 6 t/zi pentru experimentarea procedeului Saarbergwerke de hidrogenare catalitică;

— o instalație pilot pentru obținerea a 180 t/an etilenă sau propilenă folosind procedeul BASF-Mobil-Uhde ce pornește de la metanol;

— o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 200 t/zi pentru obținerea a 30 t/zi benzină, 70 t/zi uleiuri mijlocii și 40 t/zi gaze prin procedeul Ruhrkohle-Veba Oil.

În Anglia, Institutul de cercetări al cărbunelui și-a orientat în principal cercetările pe lichefierea cărbunilor în vederea obținerii de hidrocarburi aromatice în mai mare măsură decît de hidrocarburi alifatice.

În acest scop problema filtrării extractului solubil din masa de cărbune supusă extracției a fost cercetată în mod deosebit în vederea utilizării filtratului pentru:

— obținerea cocsului de înaltă puritate pentru fabricarea electrozilor de grafit;

— obținerea de fibre de carbon;

— obținerea de hidrocarburi după hidrogenare.

În prezent Anglia deține trei procedee de gazificare a cărbunilor apte pentru a fi industrializate. Acestea sînt: COGAS, HYGAS și British Gas-Lurgi.

În Scoția Companiile British Gas, Lurgi și Conoco Oil construiesc instalații de gazeificare a șlamului de cărbune pe baza procedeului British Gas-Lurgi, cu o capacitate de prelucrare de 350 t/zi pentru obținerea gazului natural substituit. Această instalație are menirea să demonstreze posibilitatea industrializării acestui procedeu. Pentru îmbunătățirea randamentului energetic al acestui procedeu, gazele rezultate din arderea în turbină a gazelor naturale substituite sînt trecute prin schimbătoare de căldură pentru obținerea aburului.

O altă instalație experimentală pentru gazificarea cărbunilor se construiește de către British Gas tot în Scoția. În această instalație ce dispune de o capacitate de prelucrare de 170 t/zi se prevede gazeificarea integrală a cărbunelui în granulația în care rezultă din mină, respectiv incluzînd și praful de cărbune, în vederea obținerii gazului natural substituit.

În Olanda Compania Shell intenționează să construiască o instalație semiindustrială cu o capacitate nedefinitivată încă, între 330 și 550 000 t/an pentru fabricarea gazului de sinteză ce va fi folosit atît pe linia chimizării, cît și în scopuri energetice pe baza procedeului Shell-Krupp-Koppers, care a servit și la construirea unei instalații pilot cu o capacitate de 1980 t/an ce funcționează la Amsterdam de cîțiva ani.

În S.U.A., următoarele instalații pilot sau semiindustriale sînt în funcțiune sau în curs de punere în funcțiune:

— la Memphis, o instalație de gazificare cu o capacitate de prelucrare de 3100 t/zi și care va produce în anul 1985— —154 miliarde picioare cubice gaze de sinteză, înlocuind astfel trei milioane de barile de țiței/zi.

— un grup de societăți nord americane s-au asociat pentru construirea unei instalații de lichefiere de 600 t/zi pentru aplicarea procedeului H-Coal la diferite tipuri de cărbune în condiții optime de valorificare. Institutul de tehnologia gazelor a construit în anul 1978 o instalație pilot pentru

experimentarea procedeului de gazificare în pat fluidizat U-gas care produce un gaz combustibil cu o putere calorică relativ redusă, din orice tip de cărbune în condiții acceptabile de protecție a mediului înconjurător.

— În Texas, Compania Exxon construiește o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 250 t/zi cărbune pentru obținerea a 600 barili pe zi hidrocarburi lichide. Acestea vor fi parțial folosite ca benzine, parțial ca motorine. Din estimările Companiei Exxon rezultă că la nivelul anului 2000, 20—30% din necesarul de țiței al Statelor Unite va fi înlocuit cu combustibili sintetici din cărbune.

— La Los Angeles a fost pus în funcțiune un pilot cu o capacitate de prelucrare de 15 t/zi pentru experimentarea procedeului Texaco de gazificare a cărbunelui care asigură condiții de exploatare acceptabile din punct de vedere al prevenirii poluării mediului înconjurător.

— În California se construiește o instalație cu o capacitate de prelucrare de 1000 t/zi cărbune pentru obținerea gazului de sinteză ce va fi utilizat în scopuri energetice.

— În Statul Washington, procedeul de lichefiere SRC II ce a fost experimentat în două instalații pilot și anume inițial într-o instalație cu o capacitate de prelucrare de 30 t/zi și apoi într-o instalație cu o capacitate de prelucrare de 50 t/zi; urmează a se construi o instalație semiindustrială cu o capacitate de 1500 t/zi în valoare de 1,5 mrd. dolari.

În Australia Compania Olandeză Shell preconizează construirea unei instalații industriale de gazificare folosind procedeul Shell-Koppers.

În Brazilia va fi pusă în funcțiune în anul 1982 o instalație pilot de gazificare a cărbunilor prin procedeul Koppers-Totzek.

În Japonia procedeul de gazificare al cărbunilor Hitachi este în curs de experimentare într-o instalație pilot.

În R. P. Polonă în 1982 va fi pusă în funcțiune o instalație de gazificarea cărbunelui care va produce 950 mil. metri cubi gaze combustibile pe an, pentru încălziri industriale și de locuințe.

Instalația se construiește cu ajutorul unei firme vest-germane.

În Noua Zeelandă se construiește o instalație de lichefiere a cărbunilor pe baza procedeului Fischer-Tropsch care costă 773 mil. dolari și care va produce 13 000 barili de benzină pe zi.

Toate exemplele date ilustrează dimensiunile actuale ale stadiului chimizării cărbunilor, în noile condiții în care produsele rezultate pe această cale au devenit competitive cu cele similare rezultate prin prelucrarea țițeiului.

Din exemplele date, se desprinde, de asemenea, faptul că majoritatea companiilor ce se preocupă de chimizarea cărbunilor sînt vechi companii petrochimice, fapt ce confirmă încă o dată constatarea că trecerea de la petrochimie la carbochimie a devenit o necesitate.

Această constatare nu trebuie să ducă însă la concluzia că actualele procedee petrochimice vor fi abandonate. Ele vor continua să fie utilizate în continuare cu îmbunătățiri axate, în principal, pe reducerile consumurilor energetice și pe valorificarea superioară a unor subproduse. În această situație se întrevede ca în ultimul deceniu al acestui secol, carbochimia să producă în paralel cu petrochimia materiile prime necesare fabricării polimerilor și a celorlalte produse de sinteză organică.

Hidroc. Proc. 7/80. M.L.

Folosirea energiei nucleare în chimizarea cărbunilor

Energia nucleară în procesul de chimizare al cărbunilor se prevede a furniza oxigenul rezultat din electroliza apei pentru oxidarea carbonului la oxidul de carbon și pentru a asigura necesarul de hidrogen impus de obținerea unor cantități sporite de hidrocarburi lichide.

Pentru obținerea de hidrocarburi lichide raportul dintre carbon și hidrogen trebuie să fie 1:2. Pornind de la această situație rezultă că în cazul unui cărbune bituminos la care raportul hidrogen: carbon este 0,8, rezultă că în condiții optime de chimizare numai 40% din conținutul în carbon al cărbunelui poate fi prelucrat la hidrocarburi lichide prin coxificare. Dacă însă se folosește oxigen pentru transformarea gudroanelor în oxid de carbon și apoi hidrogenarea acestuia randamentul de conversie crește la 70%. Randamentul de valorificare al cărbunelui poate fi ridicat la 80% prin folosirea combinată a cocsului pentru gaz de sinteză cu hidrogenarea directă a fracțiunilor rezultate la lichefierea cărbunilor.

Pretratarea inițială a cărbunilor urmărește menținerea constituenților organici aromatici și producerea de cocs sau gudroane.

În unele procedee se merge pe dizolvarea părților solubile din cărbune după hidrogenare în vederea creșterii ponderii fracțiunilor solubile; în aceste procedee se obțin fracțiuni lichide bogate în hidrocarburi aromatice care pot fi hidrogenate în continuare pentru obținerea unui combustibil de tipul motorinei. În toate aceste procedee în care înainte de lichefiere cărbunele este supus unei devolatilizări termice, se realizează în fapt o păstrare a structurii chimice a hidrocarburilor aromatice existente în cărbune.

În alte procedee se merge pe lichefiere alternată cu gazificarea respectiv cu arderea reziduurilor sau chiar a unei părți din cărbunele supus prelucrării, ardere necesară pentru obținerea unei cantități de oxid de carbon ce poate fi prelucrat în continuare prin sinteza Fischer-Tropsch. La stabilirea balanțelor de valorificare pe cele două căi trebuie avut în vedere faptul că consumul de hidrogen pentru sinteză este dublu față de cel necesar proceselor de hidrogenare.

De asemenea, trebuie avut în vedere faptul că prin folosirea combinată a proceselor de lichefiere cu cele de sinteză se permite obținerea unei game mult mai largi de produse chimice decît prin hidrogenarea singură.

Produsele brute lichide rezultate prin devolatilizarea termică a cărbunilor, prin extracția cu solvent sau prin hidrogenare directă sînt în principal fracțiuni aromatice ce conțin fenoli și amine. După separarea fracțiunilor acide și bazice, ele pot fi prelucrate în condiții optime prin procedee de hidrogenare catalitică, și hidrocracare, procedee prin care raportul hidrogen: carbon se îmbunătățește. În aceste condiții se obțin fracțiuni lichide care pot înlocui motorina. Procedeul necesită însă catalizatori scumpi și presiuni ridicate.

La procesul de cocsificare inițială a cărbunilor se poate renunța dacă cărbunele folosit are un conținut redus de materii valabile.

În general, schema de valorificare complexă a cărbunilor cu ajutorul energiei nucleare implică două mari secții cu instalațiile corespunzătoare și anume:

— o secție de carbonizare din care produsele volatile rezultate sînt valorificate într-o instalație de prelucrarea hidrocarburilor volatile echipate cu secții de hidrocracare, de distilare a gudroanelor și din care, pe ansamblul instalației de prelucrare a hidrocarburilor volatile rezultă următoarele produse: metan și hidrogen (care sînt trimise la reformarea cu vapori) etan, propan și butan (care sînt trimise la instalațiile de dehidrogenare pentru obținerea de olefine), benzine, combustibili ușori, gudroane, amine, cresoli, fenol și xilenoli. Cocsul rezultat în paralel în secția de carbonizare este gazificat la oxid de carbon și hidrogen, iar gazul de sinteză este prelucrat printr-o instalație Fischer-Tropsch. De aici prin procese de hidrotratare, distilare atmosferică, izomerizare, reformare catalitică și hidrogenare precum și prin procese de alchilare rezultă o benzină cu cifră octanică de 93, etilenă, etan, propan și butan.

În funcție de calitatea cărbunelui folosit și de produsele finite ce se dorește a fi obținute, toți componenții nedoriți sînt reciclați prin metode diferite și reintroduși la gazificare și reformare cu vapori.

Întreaga cantitate de oxigen necesară diferitelor faze de combustie și 30% din hidrogenul necesar numeroaselor procese folosite în prelucrarea diverselor fracțiuni se obține prin electroliza apei cu ajutorul energiei electrice obținute în centralele nucleare, instalația de electroliză constituie cea de a doua secție a procesului de valorificare complexă al cărbunilor. Restul de hidrogen necesar (70%) se obține parțial prin gazificarea cărbunilor (20%) cu ajutorul aburului și prin reformarea fracțiunilor ușoare (50%). Din cantitatea totală de hidrogen necesară, 90% se consumă în instalația Fischer-Tropseh iar 8% în procedeele de hidrotratare.

Oxigenul necesar este asigurat parțial prin reformarea cu vapori și parțial prin electroliză. El este utilizat în procesele de oxidare și reformare cu vapori de apă a fracțiunilor ușoare precum și pentru combustia hidrogenului sulfurat la bioxid de

sulf în vederea îmbunătățirii randamentelor termice a acestor instalații.

În acest complex proces de valorificare a cărbunilor, randamentul total față de carbon este de 75%. El poate fi încă îmbunătățit printr-o creștere a gradului de reciclare a bioxidului de carbon în instalațiile de gazificare. Din studiile efectuate rezultă că pe această cale, pierderile de carbon pot fi reduse la 4%. Trebuie însă subliniat faptul că orice creștere a randamentului în carbon implică o creștere a cantității de hidrogen electrolitic consumat. Un bilanț general pe ansamblul instalațiilor duce la concluzia că dintr-o tonă de cărbune supusă prelucrării rezultă 224 kg benzină, 388 combustibil de calorifer, 206 kg combustibil lichid greu, 105 kg gudroane acide, 24 kg gudroane, 11 kg amine și 43 kg fracțiune de hidrocarburi C_1-C_4.

Din punct de vedere energetic se afirmă că balanța este satisfăcătoare în sensul că procedeul descris debitează suficientă energie, fără să fie necesară o cantitate suplimentară de energie care să implice arderea cărbunelui sau a produselor rezultate. Majoritatea consumatorilor preiau căldura din procesele termice din procedeu, așa încît numai în condiții speciale de temperatură este necesară căldură din afară, care nu depășește în total 2% din cantitatea de cărbune supusă prelucrării, situație în care procedeul își acoperă singur 98% din căldura necesară.

Procedeul descris dispune de largi posibilități de obținere în ponderi diferite, a produselor finite în funcție de necesitățile pieței. Astfel, în loc de benzină se poate obține motorină sau alcooli sau hidrocarburi aromatice printr-o selecție corespunzătoare a catalizatorilor, a condițiilor de reacție și a tipului de reactor folosit. O astfel de instalație industrială de mare capacitate este estimată a costa circa 4 mrd. dolari și în prețuri 1978 se afirmă că ar avea o durată de amortizare din beneficiu de 7 ani în ipoteza în care produsul principal este benzina cu o cifră octanică de minim 92, ponderea benzinei în totalul produselor finite fiind de 52,5%. În valoarea investiției este cuprinsă și instalația de electroliză și centrale nucleare. Datorită faptului că investiția este atît de mare, probabil că o astfel de investiție nu se va realiza în viitorul imediat apropiat, cu toate că randamentul de valorificare al cărbunilor este foarte ridicat, iar posibilitatea oferirii, unor carburanți lichizi în cantități mari din cărbune apare foarte atractivă.

Hydroc. Proc. nr. 7, 1980 M.L.

Utilizarea fosfogipsului

O problemă importantă la fabricarea acidului fosforic prin acidularea rocii fosfatice cu acid sulfuric o constituie desigur obținerea ca produs secundar a unei mari cantități de sulfat de calciu. În multe cazuri fosfogipsul este descărcat ca produs rezidual în bazine sau în rîuri și oceane. Societatea Supra AB din Suedia a creat o insulă artificială pe care se descarcă acest material. Fosfogipsul poate fi prelucrat pentru valoarea sa chimică și utilizat la fabricarea, de exemplu, a sulfatului de amoniu, a acidului sulfuric (care produce ciment ca produs secundar) sau la recuperarea sulfului elementar.

Fosfogipsul mai poate fi utilizat ca un înlocuitor al gipsului natural în țările unde nu există gips natural sau este în cantitate mică. Cea mai obișnuită utilizare a gipsului natural sau fosfogipsului ca înlocuitor este pentru producerea ipsosului sau produselor înrudite cum sînt plăcile de construcții. De asemenea fosfogipsul poate fi utilizat la condiționarea solului sau ca întîrzietor de întărire a cimentului. Totuși, un dezavantaj al fosfogipsului este că înainte de a fi utilizat adesea trebuie să fie purificat. Finlanda deși posedă depozite proprii de gips natural, cea mai mare parte a gipsului utilizat în industria de construcții este importată.

Phosphorus and Potassium, nr. 109, sept.-oct. 1980, p. 41 L.B.

Protecția împotriva coroziunii

Coroziunea în sistemele de răcire a apei poate fi prevenită prin utilizarea inhibitorilor de coroziune anodici sau catodici pentru a pasiva suprafața. Se pot utiliza o serie de inhibitori printre care cei mai obișnuiți sînt cei care utilizează tratamentele pe bază de cromat și zinc. Un dezavantaj al acestor tratamente este că efluenții conțin urme din reactivi. În unele țări, de exemplu, R. F. Germania și S.U.A. legislația în vigoare nu permite descărcarea acestor efluenți și de aceea sînt necesare instalații costisitoare pentru îndepărtarea contaminanților.

Un alt tip de pasivare este cel al tratamentului pe bază de fosfat. Dezavantajul acestui tratament este că precipitarea necontrolată a ortofosfatului de calciu duce la o coroziune și o îmbîcsire crescute; de asemenea sînt necesare cantități mari de ortofosfat pentru a obține o pasivare efectivă a suprafețelor de oțel. Societatea Benz Ltd. din S.U.A. și Anglia a pus acum la punct un tratament de pasivare anodică pe bază de fosfat, care dă rezultate comparabile cu cele obținute prin tratamentele pe bază de cromat, dar înlătură problemele care apar în cazul sistemelor pe bază de fosfat. Trăsătura principală a noului sistem care este cunoscut sub denumirea de Dianodic II, este un nou inhibitor de precipitare a ortofosfatului. Utilizarea acestui inhibitor permite folosirea unor cantități mai mari de ortofosfat — pînă la 17 p.p.m. față de 5—7 p.p.m. utilizate anterior — care asigură formarea unei pelicule efective de pasivare, înlăturînd în același timp problemele legate de îmbîcsirea cu fosfat de calciu. Acest sistem a fost încercat în peste 30 instalații din S.U.A.

Phosphorus and Potassium nr. 109, sept. oct. 1980, p. 40 L.B.

Insulină biosintetică

Rezultatele primelor încercări chimice la om cu insulină obținută prin inginerie genetică au fost prezentate la simpozionul organizat de laboratoarele Eli Lilly, în cadrul congresului de diabetologie de la Atena.

Datele „în vitro", în special studiile privind legătura dintre insulină și receptor, au scos în evidență similitudini importante cu diferite insuline porcine utilizate de diabetici. Rezultatele „în vivo" obținute în timpul unor studii preliminare pe un număr de voluntari au demonstrat că „efectul doză" diferă. Sînt necesare încă cercetări susținute pentru a stabili cu precizie diferența dintre cele două tipuri de insuline.

Interesul mare prezentat de insulina obținută prin inginerie genetică constă în posibilitatea de a reduce foarte mult, sau chiar a elimina total, riscurile reacției alergice de care suferă în prezent numeroși diabetici.

Informations Chimie, Hebdo, nr. 605, oct. 1980, p. 10. L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Lyallpur Fertilizers and Chemicals care aparține în parte de National Fertilizers Corp. din Pakistan (NFC) a planificat să crească producția la instalația sa de superfosfat simplu de la Jaranwala la 81 000 t/an (aproximativ 15 000 t/an P_2O_5). De asemenea la Yaranwala există deja o instalație de superfosfat simplu cu o capacitate de 14 000 t/an P_2O_5 și o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 34 t/an. NFC a propus de asemenea producerea a 202 000 t/an fosfat de amoniu și uree (UAP).

Phosphorus and Potassium nr. 109, sept oct. 1980, p. 14

★

Societatea Queensland Phosphate Ltd. din Australia a planificat redeschiderea minei de fosfat Duchess din Queensland care a fost închisă în 1978. Mina se preconizează că va începe producția în al doilea trimestru din 1981 și va avea o capacitate de 250 000 t/an, un sfert din capacitatea sa inițială. Din totalul produs, jumătate va fi pentru piața internă, iar restul va fi exportat în Asia.

Phosphorus and Potassium nr. 109, sept.-oct. 1980, p. 14

★

OCP a trecut la o nouă fază de completare a progamului de extindere. Societatea Rhône-Poulenc din Franţa va construi 12 instalaţii de acid fosforic pentru organizaţia statelor marocane în 1980, 8 din cele 12 instalaţii cu o capacitate de 500 t/zi vor fi construite la Jorf Lasfar şi vor fi cunoscute ca Maroc Phosphore III, iar celelalte 4 instalaţii se vor construi la Nador (Maroc Phosphor IV). Construcţia este prevăzută să înceapă în 1981 şi să se termine primele 2 instalaţii la Jorf Lasfar în 1983.

Phosphorus and Potassium nr. 109, sept. oct. 1980, p. 14

★

Societatea Potash Corp. of Saskatchewan din Canada a anunţat că intenţionează să extindă (faza II) Lanigan Devizion. Faza I a fost prevăzută să fie terminată la sfîrşitul lui 1980 ajungînd la o capacitate de 1,1 mil. t KCl. Faza următoare (faza II) va creşte producţia anuală la 3,2 mil. t KCl şi va fi terminată în 1983.

Phosphorus and Potassium nr. 109, sept- oct. 1980, p. 16

★

Societatea Kaisar Chemicals din S.U.A. a început să utilizeze la Wendover, Utah noul bazin de evaporare cu energie solară. Bazinul V va înlocui bazinul IV care a ajuns la sfîrşitul celor 10 ani de funcţionare. Lucrările pentru utilmul bazin au început în 1976 şi includ 6 pompe care împreună pompează 60 000 gal. saramură per min.

Phosphorus and Potassium nr. 109, sept.- oct. 1980 p. 17

★

Societatea Nippon Kasei Chemical Co Ltd. din Japonia a început construcţia unei instalaţii de sulfat de potasiu la complexul Onahama. Capacitatea instalaţiei noi va fi de 100 000 t/an şi este prevăzută să intre în funcţiune în martie 1981 Clorura de potasiu va fi furnizată din străinătate în timp ce acidul sulfuric utilizat pentru fabricarea sulfatului de potasiu va fi procurat de furnizorii interni.

Phosphorus and Potassium, nr. 109, sept-oct. 1980, p. 17

★

Societatea Monsanto din Bruxelles va începe lucrările de extindere a instalaţiilor de fabricare a răşinii polivinilbutiral Butvar, la Anvers a căror capacitate va creşte astfel cu 45%. Paralel societatea va instala trei silozuri suplimentare cu capacitate mare pentru această răşină, la instalaţiile de depozitare de la Gand. Uzina de la Anvers va beneficia de o modernizare a liniei de fabricaţie. Această decizie a fost luată ca urmare a creşterii rapide a cererii de Saflex, peliculă de material plastic fabricată de Monsanto a cărui principal constituent este Butvar.

Chimie Actualités, nr. 1671, oct. 1980, p. 7

★

Societatea Union Carbide Canada va investi peste 300 mil. dolari în construcţia unui complex petrochimic la Alberta. Acest complex va cuprinde o instalaţie de 180 000 t/an oxid de etilenă şi o instalaţie de 220 000 t/dM etilenglicol.

Chimie Actualités, nr. 1669, sept. 1980, p. 9

★

În Ungaria la Leninvaros în lunile următoare va începe construcţia unei instalaţii noi de polipropilenă cu o capacitate de 40 000 t/an. Instalaţia va fi plasată în combinatul Tisza şi va dubla capacitatea instalaţiei existente. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1983.

Chimie Actualités, nr. 1669, sept. 1980, p. 9

★

Societatea Technip Inc. filiala lui Technip, din S.U.A, şi Societatea americană Henkels and Mc Coy au semnat cu Rilsan un contract pentru ingineria şi construcţia instalaţiilor noi la uzina de producere a poliamidelor 11 şi 12 de la Birdsboro, Pensylvania. Aceste instalaţii noi, care trebuie să fie gata în 1982 vor creşte capacitatea globală a uzinei cu aproximativ 65%.

Informations Chimie, Hebdo, nr. 605, oct.1980, p. 11

★

Societatea Fertimex (Fertilizantes Mexicanos) va utiliza tehnologia brevetată de Stamicarbon în două instalaţii noi de îngrăşăminte la Pajaritos (Mexic): una de acid azotic de 215 000 t/an şi alta de azotat de amoniu de 270 000 t/an. Amîndouă instalaţiile vor fi construite de Krebs France. Fertimex a mai pus recent în funcţiune o instalaţie de uree la Salamanca de 330 000 t/an şi are în curs de construcţie la Lazaro Cadenas o instalaţie de azotat de amoniu de 270 000 t/an.

Informations Chimie, Hebdo, nr. 606, oct, 1980, p. 12

★

Societatea Western Co-operative Fertilizers Ltd. din Calagary, Canada, a anunţat că a încheiat un contract cu Chemetics International Ltd. din Vancouver pentru construcţia unei instalaţii de acid sulfuric la complexul de îngrăşăminte al societăţii, cu o capacitate de 400 000 t/an. Capacitatea prezentă a instalaţiei de acid sulfuric este de 175 000 t/an. Cu ajutorul instalaţiei cu absorbţie dublă îmbunătăţită a lui Chemetics se realizează o creştere netă de 50% a aburului de presiune înaltă, disponibil din instalaţie. Aburul va fi utilizat pentru generarea energiei electrice, iar la presiune scăzută, pentru instalaţia de acid fosforic. Energia generată de instalaţie va fi utilizată la complexul de îngrăşăminte. Alte avantaje ale instalaţiei cu dublă absorbţie sînt; fiabilitate îmbunătăţită, întreţinere redusă şi emisii reduse în comparaţie cu tehnologiile disponibile în prezent.

Sulphur, nr. 150, sept-oct. 1980, p. 13

★

Societatea Jay Shree Chemicals and Fertilizers Ltd. din India va extinde capacităţile de producţie a superfosfatului simplu şi a acidului sulfuric la instalaţia sa Khardah. Capacitatea de producţie a superfosfatului simplu va creşte de la 57 000 t/an la 1,2 mil. t/an iar a acidului sulfuric de la 19 000 t/an la 52 000 t/an. Proiectul a fost prevăzut să înceapă la mijlocul acestui an şi va fi terminat în 12 luni. Cel mai mult acid sulfuric produs în această instalaţie se utilizează la producerea îngrăşămintelor fosfatice.

Sulphur, nr. 150, sept-oct. 1980, p. 15

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Măsurători de viscozitate în practică. Deoarece în practică situaţia este alta decît în teorie, Asociaţia elveţiană a chimiştilor de lacuri şi vopsele a efectuat o anchetă amplă a acestei probleme. Din răspunsurile la chestionarele scrise rezultă că: măsurătorile de viscozitate au mare însemnătate în fabricile de materii prime, lacuri şi vopsele; probleme rezolvate în practică sînt: controlul fabricaţiei, potrivirea viscozităţii de fabricaţie, măsurarea viscozităţii (newtoniene); probleme rezolvate parţial sau deloc din punctul de vedere al tehnicii măsurării sînt: determinarea vitezei de alunecare, comportarea la curgere în timpul şi după aplicare, sesizarea mai exactă a proprietăţii de curgere newtoniene; o răspîndire rapidă a viscozimetrului cu placă şi bilă. În partea a doua a articolului sînt discutate rezultatele experienţelor dobîndite la lucrul cu diferite aparate şi după diferite metode. Sînt descrise cîteva aspecte speciale observate la lucrul cu viscozimetrul cu placă şi bilă pe tip ICI. Pe baza măsurătorilor efectuate cu patru lacuri uşor tixotrope şi cu trei aparate uzuale se discută în ce măsură rezultatele obţinute sînt comparabile, la ce sînt utile măsurătorile efectuate, ce previziuni pot fi făcute, în ce măsură aparatura corespunde cerinţelor.

MÜLLER, F., Farbe Lack, 86, nr. 11, noiemb. 1980, p. 959—965.

E.B.

Evaluarea unui parametru adecvat pentru efectul steric. Au fost propuşi doi parametri independenţi, F şi R, pentru a explica efectul substituenţilor la nucleul benzenic. Ulterior au fost introduşi alţi doi parametri poziţionali, f şi r, însă relaţia de calcul a valorii pKa dădea încă valori depărtate de cele experimentale. În acest scop, autorii au propus un factor steric, f (steric), pentru a explica mai bine rezultatele experimentale, relaţia devenind: $pKa = P_i^0 + \alpha_i f_j F_k + \beta_i r_j R_k + \delta f$ (steric) $\pm e_i$, în care $f_j F_k$ este factorul de cîmp, iar $r_j R_k$ este factorul de rezonanţă. Valorile P_i^0, α_i, β_i şi δ au fost determinate prin metoda regresiei multiple pentru opt seturi de acizi organici substituiţi. Aceste valori reprezintă: P_i^0 valoarea interceptului, α_i şi β_i reprezintă sensibilitatea reacţiei pentru un anumit substituent, iar δ — sensibilitatea reacţiei la funcţia sterică propusă. Din valorile coeficientului de corelaţie şi din testul t s-a ajuns la concluzia că şi densitatea sterică poate fi de asemenea utilizată pentru evaluarea efectului steric.

DASH, S. C. şi BEHERA, G. B., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 5, mai 1980, p. 542—545.

I.B.

Controlul transportului la creşterea cristalelor din soluţii. Se analizează matematic procesele de transport implicate în creşterea sau dizolvarea cristalelor în soluţii. Se arată că substanţele din soluţie trebuie să treacă printr-un cîmp de difuziune, rezultînd controlul prin difuziune al creşterii şi dizolvării cristalelor în majoritatea cazurilor. Aceasta se aplică în mod riguros la cristale staţionare, prin care se înţeleg de cele mai multe ori cele cu diametrul sub 1/μm. Pentru cristale mai mari, trebuie luată în consideraţie convecţia. Se prezintă tratamentul matematic pentru cazurile de control numai prin difuziune, pentru diversele cazuri ale transportului prin convecţie, pentru cazurile de însămînţare şi pentru metoda hidrodinamicii controlate prin discul rotativ. Se oferă soluţii atît pentru compoziţia stoichiometrică, cît şi pentru cea nestoichiometrică a soluţiei. În anexa articolului se dă o discuţie a coeficienţilor de difuziune a ionilor şi a electroliţilor şi o nomogramă pentru obţinerea valorilor numerice ale parametrilor în experimentele de dizolvare controlată prin difuziune. Se propune o regulă generală, conform căreia cristalele mici sînt mai indicate pentru studiul proceselor de suprafaţă şi pentru experimente cu suprasaturare mică. Pentru studiul difuziunii cu cristale mari, trebuie utilizate suprasaturări mari, deoarece convecţia nu poate fi neglijată.

NIELSEN, A. E., Croatica Chem. Acta, 53, nr. 2, 1980, p. 255—279.

A.W.

Studii cinetice şi spectroscopice ale dimerizării rodaminei G în soluţie apoasă. Reacţia de dimerizare a coloranţilor a fost studiată pe larg pe cale cinetică şi spectrofotometrică. Experimentările cinetice au arătat că constantele de echilibru se găsesc într-o scală foarte largă. La experimentările spectrofotometrice s-au studiat atît constantele de viteză, cît şi influenţa unor adaosuri. Autorii au studiat reacţia de dimerizare a colorantului rodamina 6G, în soluţie apoasă, atît pe cale spectrofotometrică cît şi cinetică. S-au determinat constanta de echilibru, $K = 1{,}6 \cdot 10^3$ m^{-1}, şi constantele de echilibru, $k_f = 1{,}1 \cdot 10^3$ $m^{-1} \cdot s^{-1}$ şi $k_b = 7{,}0 \cdot 10^5 \cdot s^{-1}$, la 15°C. Sînt discutate constantele de viteză, precum şi influenţa tăriei ionice asupra reacţiei.

WATARU, I., HARADA, S. şi YANUSAGA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, nr. 8, aug. 1980, p. 2120—21221.

E.B.

Cinetica şi mecanismul reducerii Cu(II) cu Fe(II) în prezenţă de fluorură de sodiu, în mediu acid. Autorii au studiat cinetica reducerii Cu(II) cu Fe(II), în prezenţă de fluorură de sodiu, în mediu acid. Viteza de reacţie este de ordinul întîi în raport cu Fe(II) şi este independentă de concentraţia Cu(II). Viteza mai este direct proporţională cu concentraţia ionilor de fluorură, dar este invers proporţională cu concentraţia de acid. Constantele de viteză descresc cu creşterea tăriei ionice, precum şi cu creşterea constantei dielectrice a mediului. S-a propus un mecanism de reacţie corespunzător, ducînd la următoarea expresie a vitezei: $\frac{-\mathrm{d}\,\Sigma\,\mathrm{Fe(II)}}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1 K_a K [\mathrm{Fe^{++}}] [\mathrm{HF}]}{[\mathrm{H^+}]}$ unde k_1 este constanta de viteză a reacţiei de pseudo-ordinul I, K_a este constanta de disociaţie acidă a acidului fluorhidric, iar K este constanta de echilibru a formării complexului (FeF^+).

SRIVASTAVA, R. K., SRIVASTAVA, K. K., SRIVASTAVA, M. N. şi SAXENA, B. B. L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, nr. 4, 1980, p. 321—328.

A.W.

Vanadiul. 2. Cinetica formării ionului decavanadat. (6−) din ionul pervanadil prin neutralizare. Cinetica descompunerii ionului vanadat, $H_nV_{10}O_{28}^{(6-n)-}$, în soluţii acide a fost studiată de diferiţi autori. În schimb, pentru cinetica reacţiei inverse în literatură nu apar referiri bibliografice. De aceea autorii au studiat, prin metoda stopării fluxului, neutralizarea soluţiilor apoase acide ale ionului pervanadil VO_2^+, la un pH de 4,8−5,4 şi au determinat viteza de formare a ionului decavanadat (6−). S-a constatat o creştere a constantei vitezei de reacţie cu mărirea concentraţiei ionilor de hidrogen. Constanta vitezei de reacţie scade însă cu creşterea tăriei ionice. A fost propus şi discutat mecanismul reacţiei.

VIRTANEN, P. O. I. şi PUUTIO, M., Finn. Chem. Lett., nr. 4, 1980 p. 103—104.

I.B.

Influenţa solventului asupra vitezei de reacţie şi asupra mecanismului. A fost propusă o ecuaţie generală pentru variaţia constantei vitezei de reacţie specifice, k, cu constanta dielectrică D, pentru orice reacţie. Starea de tranziţie poate fi polarizată, iar panta de variaţie a $\log k$ cu D poate fi pozitivă sau negativă, indiferent de temperatură. S-a stabilit că această ecuaţie poate fi aplicată atît reacţiilor uzuale, cît şi acelora care prezintă o variaţie minimă sau maximă cu compoziţia solventului. A fost elaborată o metodă de calcul a distanţei minime de apropiere a moleculelor solventului de starea staţionară într-o reacţie bimoleculară. Pentru verificare s-a studiat hidroliza acidă a propionamidei în amestecuri de dioxan—apă la diferite temperaturi, cuprinse între 25 şi 65°C. Au fost stabilite şi comentate relaţiile cantitative care stabilesc influenţa solventului asupra mecanismului de reacţie, pentru a putea explica datele cinetice experimentale.

ELSEMONGY, M. M. şi AMIRA, M. F., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 5, mai 1980, p. 506—512.

I.B.

Studiul chimismului şi al cineticii reacţiilor în procesul de sinterizare al nefelinelor cu calcar. S-a stabilit că în procesul de sinterizare a şarjelor nefelinice cu calcar, în domeniul temperaturilor joase (850—1000°C) în afară de aluminat de sodiu se mai formează aluminaţi de calciu şi feriţi de sodiu. Cantitatea formată de aluminaţi de calciu scade cu creşterea temperaturii şi cu creşterea duratei de sinterizare. Au fost deduse ecuaţiile cinetice care descriu reacţiile dintre nefelină şi calcar şi au fost determinate constantele fizico-chimice ale procesului şi variaţia acestora în funcţie de temperatura de sinterizare. S-a demonstrat că reacţiile dintre calcar şi nefelină se limitează la temperatura de 1200°C datorită difuziunii ionilor de calciu prin pelicula de produse de reacţie, aflată la suprafaţa particulelor de nefelină.

ARLIUK, B. I. J. Pricl. Him., 53, nr. 11, noiemb. 1980, p. 2407—2413.

G.G.

Cinetica biodegradării fenolului şi 2,4-diclorfenolului într-un reactor cu agitare continuă. Fenolii şi aromaticele clorurate sînt poluanţi chimici organici din surse industriale care tind să contamineze ape datorită toxicităţii faţă de microorganisme şi dificultăţilor la biodegradare. În acest sens, fenolii cloruraţi sînt deosebiţi de interesanţi. Pe lîngă inhibarea substratului la biooxidare, observată la fenoli, la fenolii cloruraţi s-au constatat şi fenomene inhibitoare sau toxice. Inhibarea substratului în condiţii staţionare nu a fost constatată recent la biodegradarea fenolilor într-un reactor cu amestecare continuă, cu recirculare nămolurilor. Ca urmare, a prezentat interes să se efectueze măsurători cinetice la fenoli cloruraţi, într-un reactor cu funcţionare continuă similar pentru a se vedea în ce măsură se produce inhibarea substratului staţionar, ţinînd seamă că compuşii respectivi sînt mai rezistenţi. Ca substrat a fost ales 2,4-diclorfenol. Cercetarea a fost efectuată pe un amestec de fenol şi 2,4-diclorfenol în raport de 9 : 1 în termen de carbon, la 20°C. S-a constatat că un nămol condiţionat poate degrada ambele substanţe, dar cu cinetici diferite. Degradarea fenolului urmează o cinetică de ordinul unu. Indepărtarea 2,4-diclorfenolului are o viteză maximă în funcţie de concentraţia substratului.

BELTRAME, P., BELTRAME, P. L., CARNITI, P., PITEA, D. şi VERONESE, L., Chim. Ind. (Milano), 62, nr. 9, sept. 1980, p. 659—662.

E.B.

Deliminări difuzionale în reacţii în fază lichidă, catalizate prin enzime imobilizate pe suporţi poroşi: inversiunea sucrozei prin β-fructooxidaza imobilizată pe răşină IRA—93. Autorii propun o tehnică experimentală pentru studiul reacţiilor în fază lichidă, catalizate de enzime imobilizate pe suporţi poroşi. Această metodă permite o evaluare separată a fenomenelor de difuziune internă, de reacţie de suprafaţă şi de difuziune externă, printr-un număr mic de experimente. În condiţiile experimentale caracterizate printr-o temperatură suficient de ridicată (40°C), transferul de masă dintre masa fluidului şi suprafaţa solidului este treapta care controlează procesul global. Prezenta metodă a fost elaborată pentru reacţii, în care enzimele sînt imobilizate pe răşini. Procedeul poate fi extins la toate reacţiile catalitice în fază lichidă, în care catalizatorul este imobilizat pe suporţi poroşi. O altă generalizare constă în aplicarea metodei propuse la toate cazurile, în care difuziunea internă şi externă reprezintă treptele de control în privinţa cineticii intrinseci a reacţiei.

TORO, L. şi GAUDIOSO, D., Can. J. Biochem., 58, nr. 8, aug. 1980, p. 667—672.

A.W.

Cataliza heterogenă în oxidarea în fază lichidă a olefinelor. 4. Activitatea catalizatorilor de oxid de vanadiu sau crom la descompunerea hidroperoxidului de *terţ*.-butil. Oxidarea în fază lichidă a ciclohexenei cu un catalizator heterogen, ca de exemplu oxizii de vanadiu-crom, a fost studiată pentru stabilirea relaţiei între structură şi activitate catalitică. S-a presupus că sistemul catalitic binar pe suport catalizează autooxidarea hexenei prin accelerarea descompunerii hidroperoxidului de 1-ciclohexenil. Pentru confirmarea acestei ipoteze, a fost studiată descompunerea hidroperoxidului de *terţ* — butil (*terţ* — BuOOH) pe un catalizator binar de oxizi pe suport, anume: oxidul de vanadiu sau crom, în mediu de benzen, sub atmosferă inertă de azot. Suportul de catalizator a fost γ-Al_2O_3 sau SiO_2. Descompunerea *terţ* — butilului este o reacţie de ordinul unu, după un mecanism Haber-Weiss. Produsele de reacţie sînt alcoolul *terţ* — butilic, peroxidul de di-*terţ* — butil şi acetona. Se pare că interacţiunea dintre speciile de vanadiu metalic formate pe suportul de SiO_2 manifestă cea mai mare activitate. Urmează cromul coordinat tetraedric pe SiO_2 sau Al_2O_3, specia γ, în timp ce vanadiul sau cromul coordinat octaedric manifestă activitatea cea mai scăzută. Studiul structurii sistemului catalitic binar pe suport a fost completat cu măsurători de r.e.s. şi de aciditate de suprafaţă a catalizatorului, pentru a lămuri mecanismul oxidării ciclohexenei.

TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T. şi ISHIKAWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 8, aug. 1980, p. 2103—2110.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea aminelor alifatice inferioare în mediul ambiant şi în materiale biologice — Posibilităţi şi tendinţe de dezvoltare. Posibilităţile de utilizare a aminelor alifatice în industria chimică şi în alte ramuri au atins o complexitate aproape de necuprins. Aceşti compuşi găsesc utilizări la obţinerea agenţilor de protecţie a plantelor şi anticorosivi, a produselor farmaceutice, a coloranţilor, a fotochimicalelor şi tensidelor, precum şi ca întăritori şi catalizatori la fabricarea şi prelucrarea materialelor plastice. Drept urmare, autorii îşi propun prezentarea unei serii de metode pentru determinarea aminelor în aer şi în materiale biologice. Se discută probleme legate de: luarea probelor şi îmbogăţirea lor în substanţa de determinat, caracterizarea directă a componentelor prin cromatografie de gaze şi metode titrimetrice, derivatizare după separarea amestecului de amine, separarea şi cvantificarea amestecului de amine după derivatizare; în acest din urmă scop se propun 39 de reactivi de derivatizare, avînd la bază, pentru aminele alifatice primare şi secundare, reacţii de arilare, reacţii cu derivaţi de chinone, reacţii de amidare, (formarea de amide de acizi alifatici, respectiv aromatici, formarea de derivaţi ai acidului carbonic, formarea de amide ale acizilor sulfonici) formarea de azometină, formarea de compuşi heterociclici, precum şi cîţiva reactivi pentru derivatizarea aminelor terţiare.

HEBERER, H. şi BITTERSOHL, G., Z. Chem., 20, nr. 10, oct. 1980, p. 361—369.

A.W.

Determinarea iodometrică a unor acizi organici. Este studiată din punct de vedere analitic determinarea iodometrică a acizilor slabi în prezenţă de iodură—iodat. Iodura din soluţie este oxidată, în cantitate echivalentă cu cea de acid, la iod, care este dozat prin titrare cu tiosulfat. Poziţia echilibrului acestei reacţii depinde în mare măsură de *p*H-ul soluţiei. În cazul acizilor slabi, reacţia prezintă dezavantajul că nu este totală. În acest scop, pentru asigurarea unei reacţii cantitative se adaugă clorură de calciu sau de magneziu, timp de 30 min, sau un exces măsurat de tiosulfat, dozarea constînd în titrarea tiosulfatului nereacţionat cu o soluţie de iod. Însă viteza de reacţie este foarte scăzută în soluţii diluate, ceea ce conduce la un timp de reacţie de pînă la 24 de ore. Autorii au studiat posibilităţile analitice de accelerare a acestei reacţii, în condiţiile unei exactităţi şi a unei sensibilităţi ridicate.

NEMA, S. N., SONI, G. P. şi VERMA, R. M., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 6, iunie 1980, p. 657—658.

I.B.

Studiul poluanţilor: un nou reactiv pentru determinarea nitritului în apă. Nitriţii sînt consideraţi ca unii dintre cei mai poluanţi agenţi ai apei, care se formează datorită oxidării microbiene şi a reducerii amoniacului şi a azotaţilor. Folosirea pe scară tot mai largă a azotiţilor în alimentaţie, îngrăşăminte, detergenţi şi în alte industrii a condus la importante probleme de poluare. Există mai multe metode de determinare a azotiţilor din apă. Majoritatea metodelor existente prezintă însă dezavantaje în ceea ce

privește specificitatea sau sensibilitatea, întrucît conținutul admis de azotit în apă este foarte redus, de maximum 0,06 p.p.m. Metodele cele mai folosite se bazează pe oxidarea azotitului la azotat, pe reacția compușilor diazoici, precum și pe reacția colorimetrică a aminelor. Autorii propun un nou sistem folosind catechină și *p*-aminofenol: catechina reacționează cu microcantitățile de azotit în soluție de acid acetic 7—8 m, compusul rezultat formînd cu *p*-aminofenolul un complex violet. Este studiată influența diferiților parametri experimentali: aciditatea, temperatura, cantitatea de reactivi, timpul de colorare a soluției, ordinea de adăugare a reactivilor etc. Legea lui Beer este respectată pînă la un conținut de 1,6 p.p.m. azotit în apă, iar sensibilitatea metodei este de 0,0023 μ g/ml.

BHATT, A. și GUPTA, V. K., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 6, iun. 1980, p. 601—603.

I.B.

Determinarea acidității zeolitului prin metoda schimbului de izotopi. Reacția rapidă de schimb de izotopi dintre ionii de H^+ și T^+ (prezenți în rețeaua zeolitică, respectiv în apă), urmată de analiza radioactivă a apei, utilizînd metoda scintilației în lichid, poate fi utilizată pentru determinarea cantitativă a acidității unor probe de zeoliți. După „activare" (încălzire și evacuare la temperatura respectivă) între 473 și 723°K, aciditatea probelor de CaY și REY (conținînd, la procentaje de SiO_2, Al_2O_3 și Na_2O similare, prima 9,95% CaO, iar a doua 10,7% La_2O_3) descrește liniar cu temperatura. Valorile de aciditate obținute în condiții experimentale diferite, pe probe de zeolit similare au prezentat o concordanță bună.

KÁRPÁTI, GY., KIRICSI, I. și FEJES, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 104, nr. 3, 1980, p. 223—226.

A.W.

Determinarea indicelui de oxigen al oxizilor de wolfram nestoichiometrici și al compușilor de tipul bronzului. Valoarea lui y pentru compușii de W nestoichiometrici descriși prin formulele WO_{3-y} și $(M_2O)_{x/2}\cdot WO_{3-y}\cdot z(H_2O)$, adică raportul O/W care depinde de gradul de reducere, în majoritatea cazurilor este cunoscut doar cu incertitudine sau deloc. De aceea, autorii au elaborat o metodă pentru determinarea indicelui de oxigen. Principiul metodei este dizolvarea oxidului de wolfram redus sau a poliwolframatului într-un amestec de $K_3[(Fe(CN)_6)]$ — KOH și titrarea manganometrică a ionilor de hexacianoferat (II) formați în reacția de oxido-reducere. Pentru etalonarea metodei analitice și pentru determinarea erorii ei, drept substanță standard s-a utilizat WO_2. Rezultatele pot fi date la un nivel de încredere de 99,7%, sub formă de indice de oxigen determinat (O/W) $\pm$ 0,00169; astfel, de exemplu, în cazul WO_2, s-a obținut O/W = 1,999 $\pm$ 0,00169. Prin metoda dată s-au determinat indicii de oxigen ai compușilor nestoichiometrici de W formați în reducerea parawolframatului de amoniu, trăgîndu-se concluzii din datele obținute cu privire la unele caracteristici ale procesului de reducere.

KISS, B. A. și TISZA, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, nr. 3, 1980, p. 211—221.

A.W.

Concentrarea și determinarea spectrofotometrică a molibdenului cu tiocianat și rodamină 6G. Un număr de diverse sisteme ternare au fost propuse pentru determinarea spectrofotometrică a molibdenului, cum ar fi metoda bazată pe reacția molibdenului cu tiocianat și rodamină B, în prezența complexului de cupru—tiouree, ca fiind sensibilă și selectivă. Cercetările autorilor au dovedit, însă, că folosirea rodaminei 6G în locul rodaminei B este mai avantajoasă, deoarece reacția are loc în mediu de acid clorhidric diluat, fără adăugarea complexului de cuprutiouree, și cu sensibilitate mai mare ($\varepsilon = 2{,}63 \cdot 10^5$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Metoda ascultă de legea lui Beer în domeniul 0,04—0,24 p.p.m. de molibden. Un studiu detaliat asupra sistemului colorat a arătat că puținii ioni care interferează la determinarea molibdenului pot fi înlăturați prin colectarea selectivă a molibdenului (VI) pe hidroxid de fier (III). Metoda poate fi aplicată la determinarea chiar a 5 p.p.b. molibden prezent în probe apoase de 100 cm^3

RAO, T. P. și RAMAKRISHNA, T. V., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 8, aug. 1980, p. 2380—2383.

E.B.

Determinarea cantităților mici de fosfor pe baza formării albastrului fosfomolibdenic în mediu de apă—acetonă. S-a cercetat influența solvenților organici asupra absorbției, fosfomolibdaților, reduși în prealabil cu $SnCl_2$ și s-au studiat condițiile de reducere a fosfomolibdatelor în soluții apoase și în soluții de apă-acetonă. Condițiile optime pentru efectuarea determinării sînt următoarele: soluție apoasă cu 40% acetonă; concentrația reducătorului $4 \cdot 10^{4-}$ $mSnCl_2$; aciditatea 0,5 m HCl. Densitatea optică a soluțiilor se măsoară după 15 min, de la efectuarea reacției, la 800 nm.

PTUȘKINA, M. N, LEBEDEVA, L. I. și PETROKANSKAIA, I. I., J. Analit. Him., 35, nr. 11 noiemb. 1980, p. 2133—2136.

G.G.

Utilizarea azoderivaților pirocatehinei drept reactivi analitici pentru determinarea titanului (IV). S-au cercetat caracteristicile chimice și optice ale azoderivaților pirocatehinei, precum și condițiile de formare a compușilor acestora cu Ti^{4+}. S-au calculat constantele de ionizare și constantele de echilibru ale reacțiilor de formare a complecșilor cu titanul, precum și condițiile optime de formare și de stabilitate ale acestor compuși, în vederea utilizării lor în chimia analitică. A fost pusă la punct o metodă nouă de dozare a Ti^{4+}, bazată pe extracția complecșilor titanului cu tiazolilazopirocatehină în prezența difenilguanidinei, din soluții care conțin 40% volumare acetonă.

IVANOV, V. M. și NGUEN KHYU Vi, J. Analit. Him., 35, nr. 11, noiemb. 1980, p. 2124—2131.

G.G.

Utilizarea voltametriei cu stripare anodică pentru determinarea urmelor de metale. 2. Simularea digitală a neopolarogramei la electrodul de picătură de mercur suspendată. Se descriu caracteristicile practice, precum și dezvoltarea neopolarografiei. Această metodă nouă, modificată de voltametrie cu stripare anodică (ASV) este foarte indicată pentru determinarea formei ionice a unor ioni metalici la concentrații foarte mici, inclusiv a nivelelor de concentrații din apele naturale. Se dă programul de simulare digitală a neopolarografiei și se discută rezultatele experimentale pentru neopolarograma la electrodul cu picătura de mercur suspendată (HMDE). Dată fiind înalta reproductibilitate a suprafeței lui electroactive și caracteristicile hidrodinamice ale celulei, acest electrod indicator este extrem de adecvat pentru neopolarografie. Dacă fiecare ciclu ASV este realizat pe o picătură nouă, se înregistrează o neopolarogramă foarte clară. O limitare a HMDE este sensibilitatea sa relativ mică, care pentru neopolarograme nu depășește 10^{-8} (MdM^{-3}) depolarizant, nici chiar în soluții aflate sub agitație. În apele naturale, concentrațiile unor ioni metalici sînt sub această limită, din care cauză metoda nu poate fi folosită pentru determinări neopolarografice directe. În ape poluate însă, aceste concentrații sînt mai ridicate, HMDE putînd fi astfel utilizat pentru măsurători neopolarografice directe.

LOVRIĆ, M. și BRANICA, M., Croatica Chem. Acta, 53, nr. 3, 1980, p. 477—483.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Procesul reacției dintre oxidul de α-fier (III) și bioxidul de sulf în prezență de carbon. Pentru dezvoltarea utilizării bioxidului de sulf este interesantă cunoașterea procesului chimic pentru sintetizarea unor sulfuri de metale tranziționale din oxizii respectivi folosind SO_2 drept agent de sulfurizare. În lucrarea prezentată, autorii au examinat produsele reacției dintre α -Fe_2O_3 și SO_2 în prezență de carbon, la diferite temperaturi. S-a constatat că la 500—

700°C se formează, ca produs solid, Fe_3O_4; la 750°C rezultă pirotit şi Fe_3O_4, iar la 800°C se formează numai pirotit, adică $Fe_{0,88}S$. În tot acest interval de temperatură rezultă şi sulf în afara zonei de încălzire, ca produs al reacţiei dintre carbon şi bioxid de sulf, formarea lui începînd chiar la 350°C şi fiind cea mai intensă peste circa 700°C. Din reducerea α -Fe_2O_3 cu carbon şi sulf rezultă Fe_3O_4 la peste 500°C, iar din reacţia dintre Fe_3O_4 şi sulf la peste 750°C se formează pirotit. Se fac unele consideraţii termodinamice cu privire la formarea pirotitului.

ARAKI, H., RIOO, Y. H., EGUCHI, M., Matsuzaki, R. şi Saeki, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 8, aug. 1980, p. 2271—2274.

E.B.

Despre problemele de chimie anorganică ale utilizării materiilor prime. Prezentul articol constituie partea II-a a unei lucrări, a cărei primă parte a apărut în Z. Chem. **19** nr. 1979 p. 313. În această a doua parte se tratează materiile prime cu fluor, hidrocarburile fluorurate şi fluorhalogenate, utilizările şi unele reacţii ale acestora (polimeri cu fluor, compuşi halogenaţi cu carbon, monomeri şi oligomeri), săruri cu fluor anorganice şi unele utilizări speciale ale compuşilor fluoruraţi anorganici (pentru electroliţi solizi în celulele de combustie, semiconductori, în care ionii de O^{2-} sînt înlocuiţi prin ioni de F^-, baterii solare, în magnetooptică, chimie preparativă, lămpi cu halogen cu o mare eficacitate luminoasă). Se arată că spectrul larg de utilizări ale compuşilor cu fluor organici şi anorganici se datoreşte unor proprietăţi, care sînt legate de electronegativitatea mare, învelişul electronic compact al ionilor de F^-, stabilitatea ridicată la oxidare şi tăria deosebită a legăturii de fluor.

KOLDITZ, L., EMONS, H.-H. şi ZIEGENBALG, S., Z. Chem., 20, nr. 10, oct. 1980, p. 357—361.

A.W.

Influenţa adaosurilor de $CuCl_2$ asupra disocierii termice a $CaCO_3$. Disocierea termică a carbonatului de calciu în prezenţa adaosurilor de $CaCl_2$ are loc progresiv, pe măsura creşterii temperaturii, fiecare etapă de lucru fiind caracterizată prin parametrii proprii ai ordinului de reacţie, energiilor de activare şi ale constantelor de viteză a reacţiilor corespunzătoare. S-a stabilit că viteza reacţiei de decarbonatare a $CaCO_3$ în prezenţa $CaCl_2$ scade proporţional cu creşterea concentraţiei fazei topite, care se formează în sistemul $CaCO_3-CaCl_2$ la temperatura de 630°C, ceea ce limitează cantitatea de $CaCl_2$ introdusă în şarjă la maximum 12%.

CERKINSKI, I. S. şi ERMOLAEV, A. D., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 16, nr. 11, noiemb. 1980, p. 1986—1989.

G.G.

Studiul interacţiunilor în sistemul $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-H_2O$ la 90°C. Soluţiile de aluminat de sodiu din industria aluminei fiind principala sursă de extragere a galiului, studiul sistemului $Na_2O-Ga_2O_3-SiO_2-H_2O$ prezintă un deosebit interes practic. Studiul sistemului s-a efectuat în autoclave, compoziţia soluţiilor iniţiale fiind astfel aleasă, încît soluţiile să conţină în permanenţă 75% grav. H_2O, iar suma ($Na_2O + Ga_2O_3 + SiO_2$) să fie de 25% grav. S-au determinat condiţiile de formare ale hidrogalosilicaţilor de sodiu, de tipul hidrosodalitului şi natrolitului.

NIKOLSKAIA, M. P., ROMANOV, G. A. şi ZAZUBIN, A. I., J. Pricl. Him., 53, nr. 10, oct. 1980, p. 2206—2211.

G.G.

Extragerea prin flotaţie a complecşilor indiului cu rodanuri din soluţii acide. S-a stabilit posibilitatea extragerii prin flotaţie a complecşilor indiului cu rodanurile din soluţii acide, cu aciditate redusă (0,01—0,1 g-val/l acid în soluţie). Flotaţia s-a realizat folosind drept reactiv colector sărurile aminelor cuaternare, care conţineau în catena alchilică un număr de 13—18 atomi carbon. S-a stabilit experimental că din soluţii slab acide, indiul se extrage sub formă unor complecşi anionici micşti, prin reactivitatea lor în raport cu indiul, acizii cercetaţi dispunîndu-se în următoarea serie descrescătoare: $I^- > ClO_4^- > Br^- > NO_3 > HSO_4 > Cl^-$.

MALŢEV, G. I., SVIRIDOV, V. V. şi SKRÎLEV, L. D., J. Pricl. Him, 53, nr. 10, oct. 1980, p. 2164—2170.

G.G.

Manganiţii elementelor pămînturilor rare de compoziţia $LnMn_2O_5$. S-au cercetat condiţiile de efectuare a sintezei compuşilor de tipul $LaMn_2O_5$, în care La = T.R. şi Y (cu excepţia Pm şi Tu). Sinteza s-a realizat prin coprecipitarea cu bicarbonat de amoniu a azotaţilor T.R. şi a manganului, la următoarele raporturi molare $[Ln^{3+}]/[Mn^{2+}] = 1:2$ şi $[NH_4HCO_3]/(Ln^{3+} + Mn^{2+}] = 2,5-2,6$; precipitatele s-au calcinat la 800—1100°C.

S-au obţinut o serie de compuşi ai manganiţilor T.R. şi au fost determinate caracteristicile structurale ale acestora.

NEDILKO, S. A., PAVLIŞCIUK, V.V. şi ZÎRIANOVA, N. P., Ucr. Him. J., 46, nr. 11, noiemb. 1980, p. 1137—1140.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Termoluminiscenţa cristalelor de corindon după iradiere la temperaturi joase. S-a cercetat influenţa prezenţei impurităţilor şi a atmosferei în care s-a efectuat tratamentul termic asupra termoluminiscenţei cristalelor de corindon de tipul leucosafirului, crescute prin procedeul Verneuil, iradiate cu neutroni la temperatura de 80 K. Impurităţile de Li, B, C, Na, Mg, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Cd, Sn, Ba, W, Pb s-au introdus în cantităţi pînă la 2% grav. Iradierea s-a efectuat cu electroni, doza totală fiind de circa 10^6 rad. S-au determinat domeniile de termoluminiscenţă maximă, corespunzătoare temperaturilor de 103, 226, 255 şi 279° K.

BESSONOVA, T. S., STANISLAVSKI, M. P. şi HAIMOV-MALKOV, V. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., 16, nr. 11, noiemb. 1980, p. 1961—1965.

G.G.

Influenţa procesului de recoacere asupra proprietăţilor electrice şi structurale ale cristalelor de siliciu iradiate cu neutroni. S-a stabilit că proprietăţile electrice şi structurale ale cristalelor de siliciu, iradiate cu o doză de $2-10^{17}$ cm^{-2} neutroni, depind de temperatura şi durata procesului ulterior, de recoacere, a cristalelor. La temperaturi de recoacere ridicate (1000—1200°C) proprietăţile structurale şi electrice ale cristalelor iradiate şi a celor care nu au fost supuse la iradiere, practic coincid. Prin urmare, la aceste temperaturi, tratamentul termic şi nu iradierea cu neutroni, constituie factorul determinant care condiţionează caracteristicile siliciului monocristalin.

VORONOV, I. M., GULIAEVA, A. S., LAINER, L. V. şi MOROHOVEŢ, M. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 16, nr. 11, noi. 1980. p. 1896—1900.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Fotoliza 1-butinei în regiunea 147—174 nm. Scopul lucrării a fost de a compara ponderea ruperii legăturii C—C în poziţia α, în raport cu ruperea în poziţia β faţă de legătura triplă. Pentru aceasta a fost urmărită fotoliza 1-butinei la 147, 163 şi 174 nm. Produsele principale de reacţie, C_1-C_5, au fost determinate atît în prezenţă de 1-butină, cît şi în prezenţă de diferiţi aditivi, şi la presiuni cuprinse între 0,5 şi 100 torr (65—13 300 Nm^{-2}). S-a constatat că radicalul metil este specia intermediară produsă cu randamentul cel mai mare. Acetilena, etilena şi vinilacetilena se formează probabil prin fragmentarea moleculei fotoexcitate. În prezenţa unor iniţiatori radicalici are loc o polimerizare accentuată, însoţită de diferite reacţii secundare, care complică mult interpretarea rezultatelor. De exemplu, mărirea randamentului de etilenă prin adăugare de 10% oxigen este greu de explicat prin interacţiunea acestuia cu radicalii liberi din mediul de reacţie.

DESLAURIERS, H., DESCHENES, J. şi COLLIN, G. J., Can. J. Chem., 58, nr. 19, 1 oct. 1980, p. 2100—2107.

I.B.

Fotoliza 2-butinei sub vid în regiunea ultravioletă a spectrului. Excitarea fotochimică a 2-butenei conduce la ruperea legăturii C—C situată în poziţia α faţă de dubla legătură şi a legăturii C—H situată în poziţa β faţă de aceasta, ponderea celor două ruperi fiind practic

egală. Scopul acestei lucrări a fost de a determina comportarea în aceleași condiții a 2-butinei. Fotoliza 2-butinei sub vid în ultraviolet a fost studiată la 147, 163 și 174 nm. Prin folosirea acidului iodhidric s-a determinat importanța radicalului metilic în fragmentarea moleculei fotoexcitate, care are loc prin ruperea legăturii C—CH_3. Concentrația radicalului C_3H_3 nu a putut fi determinată cu suficientă precizie. Diminuarea rapidă a transmisiei ferestrei sugerează o polimerizare radicalică, care are loc chiar în prezență de oxigen sau de oxid azotic. A fost determinată variația randamentului propinei și a vinilacetilenei în funcție de presiune. Propina se formează prin ruperea radicalului butenil, în timp ce vinilacetilena rezultă, probabil, prin ruperea radicalului C_4H_5.

DESCHENES, J., DESLAURIERS, H. și COLLIN, G. J., Can. J. Chem., 58, nr. 19, 1 oct. 1980, p. 2108—2114.

I.B.

Oxidarea catalitică a EDTA în soluții apoase. La temperaturi mai mari de 100°C, în soluții apoase și în absența oxigenului molecular, Fe(III) oxidează EDTA la acid etilendiaminotriacetic. Energia de activare a reacției a fost de 28,6 kcal/mol. S-a constatat că viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația Fe(III) și invers proporțională cu *p*H-ul soluției. La 125°C perioada de înjumătățire a Fe(III) în prezența unui exces de EDTA este de circa 3 ore la un *p*H de 9,3 și crește la 70 de ore la un *p*H de 5,4. Reacția este stoechiometrică și cu ajutorul spectroscopiei r.m.n., a cromatografiei în fază gazoasă și a spectrografiei de masă s-a constatat că nu au loc alte reacții secundare. Ionul de Fe(III) oxidează de asemenea și acidul nitroloacetic în acid iminodiacetic și în glicină. Au fost propuse și discutate mecanismele probabile ale acestor reacții.

MOTEKAITIS, R. J., MARTELL, A. E., HAYES, D. și FRENIER, W. W., Can. J. Chem., 58, nr. 19, 1 oct. 1980, p. 1999—2005.

I.B.

Studii refractometrice ale interacțiunii unor acetilacetonați metalici cu iodul. Studii anterioare spectrofotometrice, conductometrice și dielectrice au arătat că acetilacetonații metalici monomerici, $M(acac)_n$, formează complecși moleculari cu iodul, ca și compușii aromatici. Pentru a dovedi caracterul pseudoaromatic al inelelor chelatice ale acetilacetonaților metalici, capacitatea de formare a complecșilor de transfer de sarcină ale Be(II), Al(III), Cr(III), Fe(III) și Co(III) cu iodul, a fost studiată folosind metoda refractometrică clasică și metoda refractometrică diferențială. Soluțiile donoare și acceptoare au fost preparate gravimetric și apoi diluate cu tetraclorură de carbon. Au fost determinate constantele de echilibru și polarizarea electronică a complecșilor formați. Titrarea potențiometrică a indicat o stoichiometrie 1 : 1 a acestor complecși. Datele obținute de autori aduc dovezi suplimentare în ceea ce privește caracterul pseudoaromatic al inelelor chelatice ale acetilacetonaților metalici studiați.

SAHAI, R., SINGH, V. și VERMA, R., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 5, mai 1980, p. 493—496.

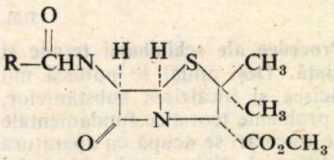
I.B.

Sinteza peptidelor conținînd acid D-glucozaminic, 1. Metode sintetice. Metoda cu azidă a fost găsită indicată pentru prepararea peptidelor conținînd acid D-glucozaminic, ca aminoacid N-terminal, protejat de lactonizare sub formă de derivat 4,6—0-bezilidenic. Prin reacția cu diciclohexil-carbodiimidă, chiar în prezență de pentaclorfenol, acidul 4,6—0-benziliden-D-glucozaminic este convertit în 4,6—0-benziliden-2-benziloxi-carbonilamino-2-deoxi-D-glucono-1,5-lactonă. Această reacție relevă faptul că atomul de carbon carbonilic puternic polarizat din produsul intermediar de 0-acilizouree este atacat nu de anionul fenolat, ci probabil datorită unor motive sterice, intermoleculare, de atomul de oxigen al grupei hidroxilice C—5, care este mult mai puțin nucleofil, dar mai favorizat din punct de vedere steric.

DEÁK, GY., GÁLL-ISTÓK, K., ZARA-KACZIÀN, E. și KISFALUDY, L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 104, nr. 4, 1980, p. 375—383.

W.A.

O nouă abordare a penicilinelor semi-sintetice prin metoda cu anhidridă mixtă. Se descrie o aminoacilare eficientă a metil-6-aminopenicilinatului I, cu anhidride fosfatice mixte, de mare energie. Anhidrida N-ftaloilglicildibenzilfosfatului s-a preparat din clorură de ftaloilglicil și sarea de argint a dibenzilfosfatului. Anhidrida astfel preparată a fost lăsată să reacționeze cu metil-6-aminopenicilatul în prezență de diciclohexilcarbodiimidă, rezultînd esterul metilic al ftalimidometilpenicilinei II. Acesta s-a purificat prin cromatografie pe strat subțire preparativă, iar structura s-a confirmat prin metode spectroscopice. În mod similar s-a preparat esterul metilic al benzilpenicilinei III, utilizînd ca agent de acilare fenilacetildibenzilfosfatul.



(I) R = Pht-CH_2

(II) R = Ph-CH_2

ŠKARIĆ, V. și TURJAK-ZEBIĆ, V., Croatica Chem. Acta, 53, nr. 3, 1980, p. 449—451.

A.W.

Relația structura-activitate ale bazelor Mannich isatinice și hidrazonelor. Bazele Mannich sînt cunoscute ca avînd activitate antimicrobiană, antivirală și citotoxică. S-a găsit că unele baze Mannich derivate de la isatin-3-hidrazone posedă acțiune mitodepresivă. Autorii au studiat, după metoda Free-Wilson, activitatea mitodepresivă (in vitro) pentru 35 de asemenea substanțe și au stabilit o corelație între structurile studiate și activitățile mitodepresive.

MAYSINGER, D. și MOVRINÁ M., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 30(II), nr. 11, noiemb. 1980, p. 1839—1840.

E.B.

Noi medicamente β -simpatolitice: sintezele și acțiunea farmacologică a unor derivați de benztiazol și benzoxazol izomeri. În seria 3-fenoxipropan-2-01-aminelor cu acțiune β -simpatolitică, compușii la care nucleul benzenic este anelat în poziția orto/meta printr-un carbociclu sau un heterociclu ocupă o poziție aparte. Ca urmare, în cadrul lucrărilor de cercetare cu privire la noi ariloxipropanolamine cu acțiune β -simpatolitică îmbunătățită a fost sintetizată o serie de sisteme, anume sistemul 1,2-benzizotiazol, sistemul benztiazol, sistemul 1,3-benzizotiazol, sistemul benzoxazol. Sînt indicate metodele de sinteză și încercările farmacologice pe diferite animale. Pe baza datelor farmacologice s-au tras concluzii cu privire la dependența structură—activitate a acestor sisteme.

FRANKE, A., FRICKEL, F.-FR., GRIES, J., LEHMANN, H. D., LENKE, D. și OHNSORGE, U., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 30(II), nr. 11, noiem. 1980, p. 1831—1838.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Bazele fizico-chimice ale proceselor criogene. Se analizează problemele legate de alegerea compoziției optime ale amestecurilor gazoase utilizate drept fluide de răcire în instalații frigorifice. A fost elaborat un sistem de calcul care permite determinarea entalpiei excedentare a amestecurilor de gaze, pe baza datelor experimentale ale efectului Joule-Thomson. Se propune un sistem de ecuații, care se poate utiliza în proiectarea aparatelor de răcire în care se folosesc amestecuri gazoase binare.

GHELPERIN, I. I., SILANTIEV, V. B. și OSTRONOV, M. G., Him. Prom. nr. 11, noiemb. 1980, p. 690—691.

G.G.

Agitarea cu agitatoare elicoidale amplasate excentric. S-a urmărit procesul de omogenizare a lichidelor vîscoase cu agitatoare elicoidale, amplasate excentric față de axul reactorului, determinîndu-se influența poziției geometrice a agitatorului asupra gradului de omogenizare și a consumului de putere necesar pentru realizarea gradului de omogenizare optim. Au fost deduse relațiile matematice pentru calculul reactoarelor de tipul cercetat.

RIEGER, F. și NOVÁK, V., Chem. Prům, 30(55), nr. 10, oct. 1980, p. 501—506.

G.G.

Cristalizarea industrială — Instalaţii industriale moderne şi studiul cazurilor. Progresele generale în domeniul instalaţiilor şi intensificarea prelucrării ştiinţifice a procesului cristalizării au condus în ultimii ani la principii concrete de evaluare şi proiectare pentru instalaţii moderne de cristalizare. Problema este tratată în cazul unor exemple concrete ca instalaţia de cristalizare a acidului adipic, instalaţia de cristalizare a clorurii de sodiu şi instalaţia de concentrare a leşiilor de aluminat de sodiu. Criteriile de apreciere se referă atît la calitatea produsului, ce de exemplu puritatea urmărită şi granulometria, cît şi la parametrii de producţie, ca de exemplu durata procesului şi comportarea la control.

MESSING, TH. şi HOFMANN, G., Chem.-Ing.-Tech., **52**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 870—874.

E.B.

Procedee ale schimbului termic şi tipuri constructive în consecinţă. Deşi anual se publică mii de lucrări referitoare la răcirea şi încălzirea substanţelor, majoritatea lor se ocupă cu probleme teoretice fundamentale şi numai un număr limitat de cercetări se ocupă cu aparatura în sine, construcţia lui, condiţionată de procesul schimbului termic, şi de criteriile alegerii unui anumit tip de aparat. Aceste lipsuri sînt tratate în articol. Astfel, după procedeele fundamentale şi tipurile de schimb termic, sînt discutate tipurile constructive ale schimbătoarelor de căldură, ţinînd seamă dacă în proces intervin sau nu modificări de faze, criteriile de alegere şi unele indicaţii pentru dimensionarea schimbătoarelor de căldură atît tehnice, cît şi economice, şi tendinţe de dezvoltare a schimbătoarelor de căldură.

STEPHAN, K., Chem.-Ing.-Tech., **52**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 863—870.

E.B.

Calculul schimbului de căldură prin convecţie în aparate cu agitare prin vibraţie. Aparatele cu agitare prin vibraţie se utilizează într-o serie de tehnologii chimice, care se efectuează în medii fluide, lipsite de vîscozitate. În vederea intensificării acestor procese, este necesară determinarea valorilor coeficienţilor de tensiune termică dintre substanţele aflate în mişcare şi elementele fixe ale aparatului. Pe baza datelor experimentale au fost deduse ecuaţiile semiempirice care permit efectuarea calculelor necesare pentru proiectarea aparatelor de agitare prin vibraţie.

BABINŢEVA, B. L. şi LOSIK, V. I., J. Pricl. Him., **53**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 2475—2478.

G.G.

Aerodinamica reactoarelor industriale cu strat fix de catalizator. Aerodinamica chimică constituie în prezent o parte integrantă a teoriei generale a reactoarelor chimice, ocupîndu-se cu fenomenele de curgere a curenţilor de fluide şi cu transportul impulsurilor în aparatura chimică. Se prezintă unele aplicaţii ale aerodinamicii chimice pentru proiectarea reactoarelor cu strat fix de catalizator. Se analizează fenomenele de neomogenitate a curgerii prin strat şi influenţa acestora asupra indicilor procesului. Se decrie modul de formare a curenţilor înainte de strat, în omogenizatoare şi în dispozitivele de distribuţie a fluidelor.

BESKOV, V. B. şi ABAEV, G. N., Him. Prom., nr. 11, noiem. 1980, p. 673—675.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Studiul procesului de hidroliză a soluţiilor de aluminat în decursul desilicierii lor avansate. În vederea obţinerii unei eficienţe optime a procesului de desiliciere a soluţiilor de aluminat provenite din leşierea sinterelor aluminoase, s-a cercetat cinetica procesului de hidroliză a soluţiilor de aluminat în timpul desilicierii. Desilicierea avansată s-a efectuat cu adaos de CaO, la temperaturi de 70—98°C. S-a stabilit că viteza procesului creşte exponenţial la puterea a treia în funcţie de concentraţia soluţiilor în oxid de aluminiu şi la puterea a doua în funcţie de suprasaturare în Al_2O_3. În vederea reducerii gradului de hidroliză a soluţiilor de aluminat în timpul desilicierii lor avansate, se recomandă menţinerea valorii α_k pînă la 1,5, iar a temperaturii — pînă la 80°C

ARLIUK, B. I., J. Pricl. Him., **53**, nr. 10, oct. 1980, p. 2179—2184.

G.G.

Degajarea hidrogenului pe catodul de mercur amalgamat în procesul de electroliză a saramurilor alcaline. Autorii au cercetat pe o celulă de electroliză model influenţa impurităţilor prezente în saramurile de NaCl şi KCl asupra conţinutului de hidrogen în clor, la o densitate de curent de 1,13 A/cm^2. Cercetările au fost verificate apoi pe o celulă industrială. În contradicţie cu datele din literatură s-a constatat că prezenţa ionilor de magneziu (singur şi în prezenţa fierului), este mai dăunătoare în saramurile de NaCl şi KCl decît cea a calciului. De asemenea, s-a constatat că variaţia conţinutului de hidrogen în clor, în funcţie de concentraţia amalgamului, diferă de valorile calculate teoretic.

POHAJDA, J. şi PAPEŽ, S., Chem. Prům., **30**(55), nr. 10, oct. 1980, p. 511—515.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cercetarea instalaţiei pilot pentru incinerarea noroaielor reziduale de la fabricarea caprolactamei. În procesul SNIA pentru sinteza caprolactamei rezultă noroaie reziduale care, în afara unor cantităţi mici de caprolactamă, conţin apă, săruri de sodiu ale diferiţilor acizi organici, clorură de sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu şi sulfat de sodiu. În articol se descrie prelucrarea acestora, în staţii pilot, prin incinerare după două tehnici diferite: incinerarea la temperatură ridicată într-un cuptor cu gaze convenţional şi incinerarea în pat fluidizat, la temperatură scăzută, într-un pat de solide inerte. Incinerarea convenţională, în pat fluidizat, la temperaturi de 800—900°C nu poate fi aplicată în acest caz din cauza prezenţei cenuşilor cu puncte de topire scăzute care conduce la aglomerarea şi difluidizarea patului. Procesul la temperatură scăzută, peste 580°C are avantajul că patul fluidizat din solide inerte dă căldura necesară pentru incinerarea nămolurilor injectate, precum şi suprafaţa pentru depozitarea cenuşilor şi carbonului pirolitic nears. Depunerea concomitentă a compuşilor de sodiu şi carbonului se face pe un strat compact de particule de nisip.

CAMMAROTA, A., CARMINATI, A., D'AMORE, M., DILORENZO, A., DONSI, G. şi MASSIMILLA, L., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 9, sept. 1980, p. 656—658.

E.B.

Acetatul de izopropil — un solvent al viitorului. Acetatul de izopropil se fabrică de mult după procedeul convenţional, după care acidul acetic este esterificat cu izopropanol. În 1969, Rhône-Poulenc au dezvoltat un procedeu lipsit de alcool, după care acetatul de izopropil rezultă prin acţiunea directă a propenei asupra acidului acetic. În reacţie se foloseşte un catalizator specific, iar produsul de reacţie este lipsit de urme de izopropanol. În articol sînt indicate tabele comparative ale caracteristicilor acetatului de izopropil şi cele ale altor esteri ai acidului acetic (acetaţii de etil, butil şi izobutil) precum şi cele ale unor amestecuri azeotrope cu acetat de izopropil. Se dă atenţie stabilităţii la hidroliză a acetatului de izopropil şi a altor acetaţi. Ca şi alţi esteri acetici, acetatul de izopropil foloseşte la fabricarea de cerneluri de tipar, a unor lacuri şi adezivi. În plus, datorită unor proprietăţi specifice, el are şi unele utilizări speciale în industria cernelurilor de tipar şi industria lacurilor şi vopselelor, care sînt arătate mai pe larg în articol.

PEIGNIER, M., LASNET DE LANTY, P. şi ZIMMERMANN, R., Farbe Lack, **86**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 973—975.

E.B.

MEDICAMENTE

Prepararea unor înglobări prin pulverizare de digoxină din sisteme apoase: proprietăţile acestor produse. Cercetări anterioare au dovedit că prin înglobarea prin pulverizare de glicozide cardiace în metilceluloză se realizează o apreciabilă îmbunătăţire a proprietăţilor de solubilizare. Glicozida şi macromolecula au fost pulverizate împreună în amestecuri de solvenţi formate din hidrocarburi clorurate şi alcooli alifatici. Autorii au folosit drept compus macromolecular un compus de tip eter de celuloză. Ţinînd seama de dezavantajul toxicologic al

hidrocarburilor clorurate, autorii au folosit un procedeu de pulverizare format din cantităţi reduse de alcooli alifatici şi cantităţi mari de apă. Din rezultatele obţinute se conclude că prin folosirea unor tipuri de eteri de celuloză, prin renunţarea la cloroform şi prin reducerea puternică a părţii de metanol se obţin înglobări de digoxină care conţin principiul activ stabil şi amfor roengenografic, ce se pune uşor în libertate.

NÜRNBERG, E. şi DÖLLE, B., Pharm. Ind., **42**, nr. 10, oct. 1980, p. 1019—1026.

E.B.

Studii asupra comprimării directe a unor produse farmaceutice. 4. Pancreatina. b. Influenţa condiţiilor de stocare asupra activităţilor amilazei şi lipazei. Există diferite lucrări cu privire la variaţiile marcante ale activităţii enzimatice la diferite preparate farmaceutice, dar puţine privesc rolul formulării şi al factorilor tehnologici la preparatele pancreatice. Într-o lucrare precedentă autorii au studiat influenţa diferiţilor excipienţi (avicel 102, emcompress, emdex şi STA-Rx 1500) asupra activităţilor amilazei şi lipazei din tablete comprimate direct de pancreatină. Studiul prezent se ocupă cu influenţa condiţiilor de stocare ale acestor tablete asupra activităţilor amilazei şi lipazei. S-a constatat că tabletele de pancreatină trebuie să fie stocate la temperaturi scăzute, deoarece la 37°C amilaza şi lipaza pierd 80, respectiv 90% din activitatea lor iniţială. Excipienţii de comprimare directă au influenţe variate de stabilizare asupra activităţilor celor două enzime la temperatura camerei şi la 37°C. Avicel are cel mai bun efect de stabilizare asupra amilazei şi lipazei, în diferite condiţii de stocare. Preparatele de pancreatină trebuie să aibă un termen de expirare.

GRAF, E., SAKR, A. şi NADA, A. Pharm. Ind. **42**, nr. 10, oct. 1980, p. 1031—1033.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Aderenţa dintre straturi la lăcuiri de tip nou. La lăcuiri care trebuie să răspundă pretenţiilor de protecţie şi de calitatea suprafeţelor se aplică principiul formării stratului de lac din mai multe substraturi suprapuse. Ca urmare, aceste substraturi trebuie să fie foarte aderente. La lacurile de tip convenţional, prezenţa solventului folosit este o premisă importantă pentru aderenţa dintre substraturi. La lăcuirile moderne, la care lacurile trebuie să răspundă unor deziderate ecologice, materialele se caracterizează prin faptul că conţin o cantitate redusă de solvent sau chiar deloc. Pentru o aderenţă adecvată a straturilor polimerice, pe prim plan se găseşte capacitatea de umectare a materialului depus în stare umedă. Există, prin urmare, o legătură între capacitatea de umectare şi aderenţa unui strat de lac format din substraturi, ceea ce este de aceeaşi importanţă pentru lacurile lichide de tip nou, cît şi pentru cele în pulberă.

ZORLL, U., Farbe Lack, **86**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 956—958.

E.B.

Rolul suprafeţei în comportarea pigmenţilor cu bioxid de titan. Se prezintă o trecere în revistă a importanţei proprietăţilor suprafeţei pentru comportarea pigmenţilor. Bioxidul de titan, utilizat pe scară largă ca pigment pentru vopsele şi acoperiri, mase plastice şi fibre, este livrat adesea sub formă de particule avînd în majoritate diametrul de 0,2 μm. Asemenea particule au aria superficială de ordinul 10 m^2/g, dar suprafaţa însăşi nu este formată de TiO_2, ci mai curînd de un strat acoperitor de SiO_2 sau Al_2O_3. Proprietăţile adsorbtive ale acestor suprafeţe au fost mult studiate. Dispersia acestor pigmenţi într-un mediu lichid, pentru aplicaţii ca vopsele sau pentru prelucrare ulterioară este o problemă de o mare importanţă tehnologică. Dispersia rezultată trebuie să manifeste o stabilitate coloidală ridicată. În cazuri aplicative, stabilitatea acoperirii este conferită printr-o oxidare fotocatalitică, floculare şi agregare. Cunoaşterea proceselor fundamentale chimice şi fizice, implicate în toate aceste categorii de fenomene este necesară pentru realizarea unei calităţi superioare a straturilor acoperitoare.

PARFITT, G. D., Croatica Chem. Acta, **53**, nr. 2, 1980, p. 333—339.

A.W.

PETROCHIMIE

Mai multe produse uşoare din petroluri — o provocare pentru industria petrolului. Astăzi a devenit limpede că nu lipsa fizică de energie ridică cele mai mari probleme ci disponibilitatea politică a petrolului, care impune limitări şi concepţii noi. Pentru R.F.G. se aşteaptă un necesar practic constant, pe termen lung, de benzine şi gazolină, dar şi o micşorare a necesarului de petrol şi motorine. Ca urmare, pe prim plan sînt problemele legate de posibilităţile şi dezvoltările procedeelor de conversie, cum sînt procedeele catalitice de cracare, hidrocracarea, procedeele de cracare termică, hidroconversia. Însemnătate vor dobîndi şi conversia reziduurilor, ca şi conversia gazelor. Se conclude, deci că pentru cel puţin încă o generaţie, ţiţeiul va rămîne suportul principal al necesarului de energie.

EDYE, E., Chem.-Ing.-Tech., **52**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 874—878.

E.B.

COROZIUNE

Proprietăţile de protecţie anticorosivă a clorurilor de alchiltiometil-piridiniu. În baza lucrărilor efectuate, autorii trag următoarele concluzii: clorurile de alchil—tiometil—piridiniu sînt, atît în medii acide, cît şi în apa de conductă, inhibitori ai coroziunii oţelului. Efectul lor inhibitor este mai bun în mediu acid. Acţiunea de inhibare cea mai pronunţată o posedă compuşii conţinînd radicali alchilici cu 10—14 atomi de C. Grupele metilice în poziţia 3, respectiv 5 a inelului piridinic nu exercită o influenţă apreciabilă asupra acţiunii de protecţie. În medii acide, statice, concentraţia de 10 mg inhibitor la 1 dm^3 este suficientă. Timpul necesar pentru formarea stratului protector la 20°C este de patru ore.

PERNAK, J. şi SMIELECKI, W., Korróziós Figyelö, **20**, nr. 5, 1980 p. 198—201.

A.W.

Separarea galvanică a aliajului de nichel-cobalt şi studiul compoziţiei chimice a stratului depus. Autorii au urmărit polarizarea catodică în cursul depunerii galvanice a aliajului de nichel cobalt. Pe baza datelor experimentale se poate constata că polarizarea catodică variază liniar în funcţie de logaritmul densităţii de curent, adică polarizarea catodică este de tip Tafel. Experienţele au mai arătat că conţinutul de cobalt al aliajului separat depinde liniar de potenţialul catodului. Relaţiile constatate se explică bine, presupunînd că curenţii parţiali de separare a nichelului şi cobaltului depind exponenţial de potenţialul de electrod.

KOVÁCS, P. şi LOHONYAI, N., Korróziós Figyelö, **20**, nr. 5, 1980, p. 193—198.

A.W.

DIVERSE

Factor de protecţie contra soarelui (SPF = Sun Protection Factor): probleme şi recomandări. Interpretările parţial divergente ale SPF i-au determinat pe autori să treacă în revistă evoluţia de pînă acum, să identifice sursele posibile de erori şi să propună metode noi. Pentru teste realiste, sînt obligatorii următoarele condiţii: suprafeţele testate trebuie să fie uniforme, permiţînd citirea vizuală şi fotometrică a rezultatelor; produsul trebuie aplicat sub formă de pelicule cu grosimea uniformă şi determinabilă, cu ajutorul unor dispozitive simple; trebuie utilizate solarii moderne, constituind o sursă de radiaţii comparabilă cu lumina solară naturală. Totuşi, testele adiţionale în aer liber cu lumină solară naturală sînt esenţiale pentru o interpretare optimă a rezultatelor. Condiţiile de laborator trebuie să fie cît mai apropiate de condiţiile naturale. Un alt factor îl constituie condiţiile climatice, în special umiditatea relativă şi temperatura. În condiţii practice, rezistenţa la transpiraţie şi la apă a produselor de protecţie antisolară joacă de asemenea, un rol important. Metoda de testare ideală constă într-un test în aer liber, incluzînd activităţi fizice şi înot.

BILEK, P., DOSKOCZIL, S. şi GREITER, F., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **106**, nr. 17, 23 oct. 1980, p. 483—486.

A.W.

recenzie

M. H. GUTCHO: Microcapsules and other capsules. **Microcapsule şi alte capsule.** Ed. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1979, 339 pag.

Această carte furnizează informaţii tehnice detaliate, putînd fi folosită ca un ghid în literatura de patente din S.U.A. în domeniul producerii şi aplicării microcapsulelor, a altor tipuri de capsule şi dă o privire generală orientativă asupra realizărilor din 1975 în acest domeniu. Microcapsulele pot căpăta multiple aplicaţii datorită proprietăţilor lor deosebite şi manevrării uşoare a compoziţiilor încapsulate.

Tehnica de încapsulare se poate aplica în cazul substanţelor aromate volatile şi al parfumurilor, pentru protejarea împotriva oxidării şi a descompunerii termice, la medicamente pentru mascarea mirosurilor şi a gustului neplăcut şi pentru a le proteja împotriva alterării, în agricultură pentru dispersia lentă, o perioadă mai lungă de timp a compuşilor chimici de tipul fungicidelor, erbicidelor şi insecticidelor. O importantă utilizare a microcapsulelor este la obţinerea multiplicatelor, în cazul materialelor care se folosesc sub formă de foi, sensibile la presare şi imprimare, pentru înlocuirea hîrtiei-carbon şi a panglicelor de la maşina de scris.

Cartea cuprinde următoarele capitole: „Coacervarea complexă". Procesul este convenabil pentru producerea microcapsulelor mononucleare, care conţin în interior picături de ulei hidrofobe, iar ca strat exterior de protecţie, un complex pe bază de gelatină şi se folosesc la acoperirea hîrtiei de copiat sensibilă la presare.

„Microîncapsularea folosind materiale peliculogene sintetice". Se prezintă procedeele de încapsulare în care materialul peretelui microcapsulei este format dintr-un polimer obţinut printr-o reacţie de condensare *in situ* (pentru produse pe bază de uree-formaldehidă, dimetiloluree, melamină-formaldehidă), printr-o reacţie de polimerizare în fază continuă (pentru compuşi cu grupe amino şi epoxi, răşini pe bază de uree şi compuşi cu grupe aldehidice, răşini melaminice) sau printr-o polimerizare în emulsie folosind un copolimer de sulfoester şi *n*-butil acrilat. Lichidul hidrofobic care se încapsulează include uleiurile sintetice (alchilnaftalen, difenil alchilat, parafine clorurate, dietilftalat, diclorbenzen, alcool benzilic) şi uleiuri naturale din seminţe de bumbac, din porumb, ulei de soia, de ricină sau ulei de peşte. Microcapsulele obţinute au o capacitate mare de a reţine substanţa din interior şi o rezistenţă mecanică foarte bună.

„Alte tehnici de încapsulare". Sînt prezentate două tipuri de aparate folosite pentru procesul de încapsulare şi modul de funcţionare al acestora.

„Produse farmaceutice şi medicamente". Se descriu diferite tipuri de capsule şi microcapsule, care au ca scop degajarea controlată a medicamentelor în organismul uman. Sistemul de microîncapsulare se poate aplica la o mare varietate de medicamente, care includ antibioticele şi alţi agenţi antibacterieni, substanţele analgezice, agenţii antiinflamatori, antihipertensivi, narcoticele, sedativele, substanţele tranchilizante, diuretice şi la vitamine.

„Produse alimentare". Acest capitol cuprinde cîteva procedee de încapsulare a unor arome volatile, a condimentelor şi a altor produse alimentare, pentru evitarea pierderii parţiale a proprietăţilor lor originale, prin expunerea în anumite condiţii termice, de umiditate sau favorabile autooxidării.

„Agenţi de spălare". Se prezintă modul de obţinere a capsulelor, care conţin în interior agenţi de albire, substanţe cu proprietăţi antistatice şi emoliente, a căror pereţi sînt formaţi din răşini sintetice pe bază de poliuretani, poliamide sau poliesteri.

„Sisteme de multiplicare sensibile la presare". Una dintre cele mai răspîndite utilizări a microcapsulelor este la obţinerea unor sisteme de multiplicare sensibile la presare. Într-un asemenea sistem, format dintr-un anumit număr de foi, cunoscut în mod uzual ca un sistem de transfer, foaia de deasupra este acoperită pe suprafaţa sa inferioară cu microcapsule, care conţin o soluţie a unui şablon de culoare iar ultima foaie este acoperită pe suprafaţa de deasupra cu un coreactant de developare color, care poate fi o răşină fenolică sau unele săruri organice. Pentru cele mai multe aplicaţii între foaia de deasupra şi ultima foaie se introduc foi intermediare, ce urmează a fi imprimate, fiecare fiind acoperită pe suprafaţa inferioară cu microcapsule, iar pe suprafaţa superioară cu un material cu proprietăţi acide. Presiunea exercitată asupra foilor prin scriere sau batere la maşină conduce la ruperea microcapsulelor şi astfel soluţia-şablon de culoare difuzează pe materialul acid de pe foaia de dedesubt avînd loc o reacţie chimică, care conduce la developarea colorantului şablonului de culoare.

„Utilizări suplimentare pentru produsele încapsulate". Se prezintă diferite tipuri de capsule, care au pereţi permeabili sau semipermeabili ce permit producerea unui fenomen de osmoză cu o viteză controlată sau predeterminată. Acestea se folosesc în general pentru dispersia controlată a produselor chimice, care se prezintă sub formă de soluţii apoase, de tipul agenţilor de fertilizare, pesticide, erbicide şi a altor agenţi folosiţi în agricultură, dar procedeul se poate aplica la încapsularea lichidelor sau soluţiilor de orice tip (pigmenţi, catalizatori, adezivi, agenţi de opacizare). Alte utilizări se referă la microîncapsularea lubrifianţilor folosiţi pentru pulberi metalurgice în scopul creşterii greutăţii specifice aparente, la încapsularea particulelor de combustibil termonuclear, a compoziţiilor de lichide explozive şi microîncapsularea agenţilor de vulcanizare.

Conţinutul microcapsulelor se păstrează în interior atîta timp pînă nu intervine dispersia datorită spargerii, sfărîmării, topirii, solvirii sau ruperii peretelui sau pînă cînd nu apare fenomenul de difuziune prin perete, format dintr-un polimer natural sau sintetic.

Miezul lichid al microcapsulelor are o presiune de vapori scăzută, eliminîndu-se astfel orice toxicitate întîmplătoare în timpul manevrării lor.

Informaţiile cuprinse în această carte permit celor interesaţi în domeniul obţinerii şi utilizării microcapsulelor să capete cunoştinţe temeinice necesare cercetării în acest domeniu.

Scopul principal al cărţii este de a descrie numărul posibilităţilor tehnice accesibile, care pot deschide un domeniu rentabil pentru cercetare şi dezvoltare.

VIOLETA BIRO

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

centrul de calcul al industriei chimice

BUCUREȘTI — Splaiul Independenței Nr. 202 A • Sector 6 • Telefon: 49 79 15

CENTRUL DE CALCUL AL INDUSTRIEI CHIMICE EXECUTĂ LUCRĂRI DE INFORMATICĂ ÎN DOMENIILE:

• CERCETARE-PROIECTARE DE INSTALAȚII CHIMICE

— calcule tehnico-științifice complexe
— calcule de simulare a instalațiilor chimice complexe și a proceselor și operațiilor unitare
— elaborarea de modele și algoritmi pentru calcule din ingineria chimică
— elaborarea de modele și algoritmi pentru calculul proprietăților fizico-chimice a substanțelor pure și amestecurilor
— lucrări de desen automat a documentațiilor grafice
— o gamă largă de aplicații informatice pentru dimensionarea pe calculator a echipamentelor tehnologice

• CONDUCERE ECONOMICĂ

— analize de sistem, proiecte de aplicații informatice și prestări de servicii de informatică în domeniile conducerii producției, planificării, investițiilor, financiar-contabile, aprovizionare-desfacere, personal etc.
— proiecte privind organizarea și funcționarea centrelor de calcul

• CONDUCERE COMPLEXĂ A PROCESELOR TEHNOLOGICE

— studii de proces și documentație tehnico-economică pentru conducerea cu echipamente de calcul a proceselor tehnologice din industria chimică
— programe de bază și aplicative pentru echipamente de calcul destinate conducerii proceselor
— elaborarea de modele și algoritmi de conducere a proceselor
— implementarea programelor la beneficiar
— asistența tehnică și pregătirea personalului pentru montaj, punerea în funcțiune și exploatarea sistemelor de calcul pentru conducerea proceselor tehnologice

• PRELUCRARE DE DATE PE CALCULATOR

— Sisteme de calcul Felix C 512 și Coral 4011

PRODUCER

PETROCHEMICAL WORKS PITEȘTI
127, Petrochimiștilor Blvd.
Telephone: 976/32049
Telex: 018236
ARGEȘ COUNTY – ROMANIA

romanian carbon black

obtained by up-to-date technological proceedings, in various assortments with low or high structure, used in:

● *synthetic rubber processing industry*

ensuring increased resistance to abrasion, good vulcanization speed and high elasticity modulus for the manufacturing in optimum conditions of all types of tyres and of a various range of technical rubber items and consumer goods:

● *dyestuff industry*

being an excellent pigment with good light and weather fastness.

EXPORTER:

DANUBIANA

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRA
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10 074 DANAZ-R
Cables: DANAZ-R
P. O. B.: 3915
BUCHAREST — ROMANIA

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

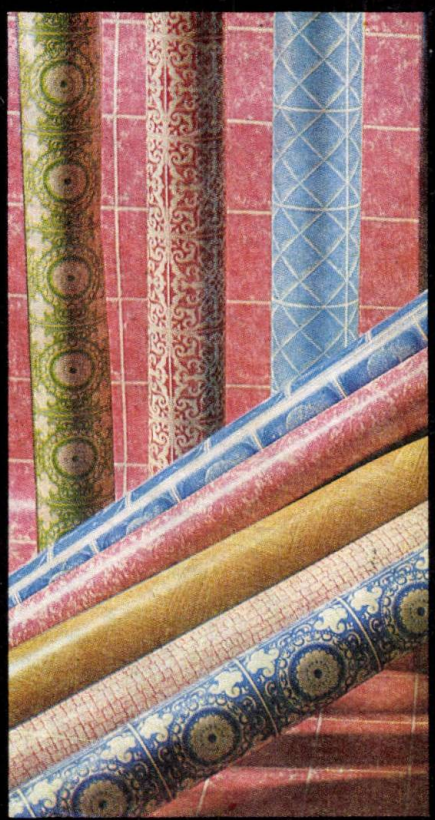
- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

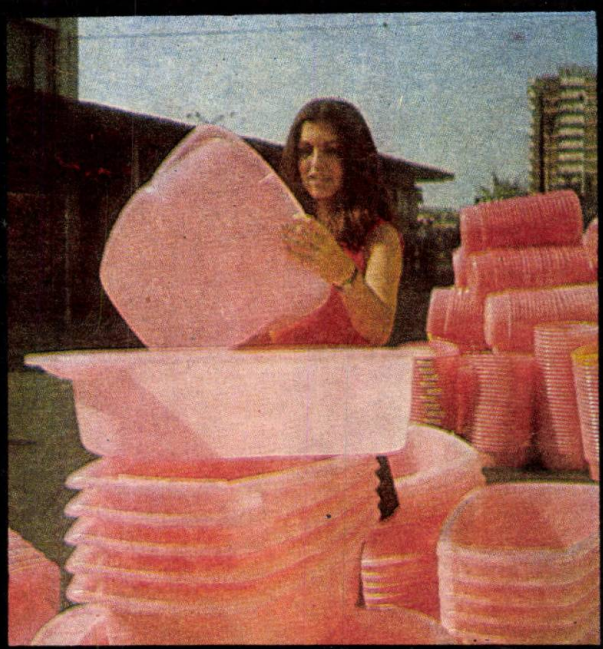
Exporter: DANUBIANA • Enterprise for Foreign Trade • Bucharest — ROMANIA • 202 A, Splaiul Independenței • Telephone: 49.50.60, 49.50.10 • Telex: 11489, 10074 Danaz-R • P.O.B.: 3915 • Cables: Danaz-R

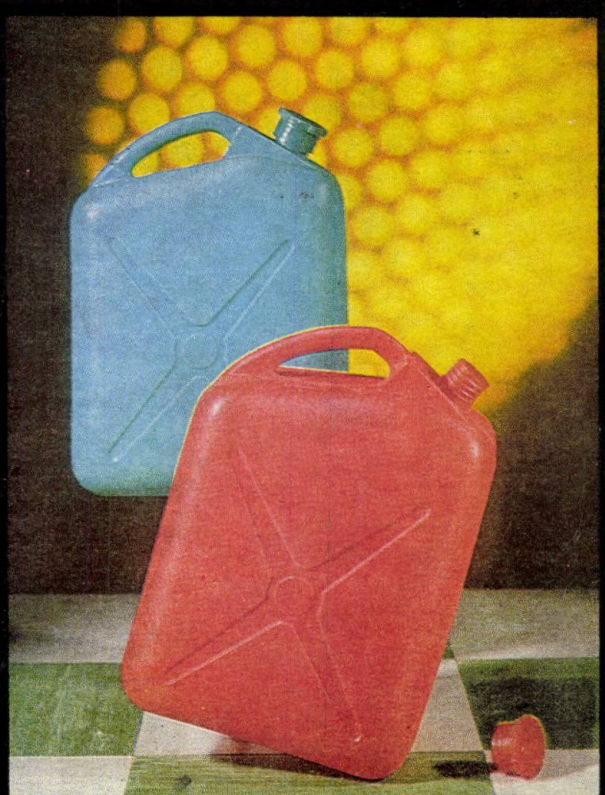
romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*

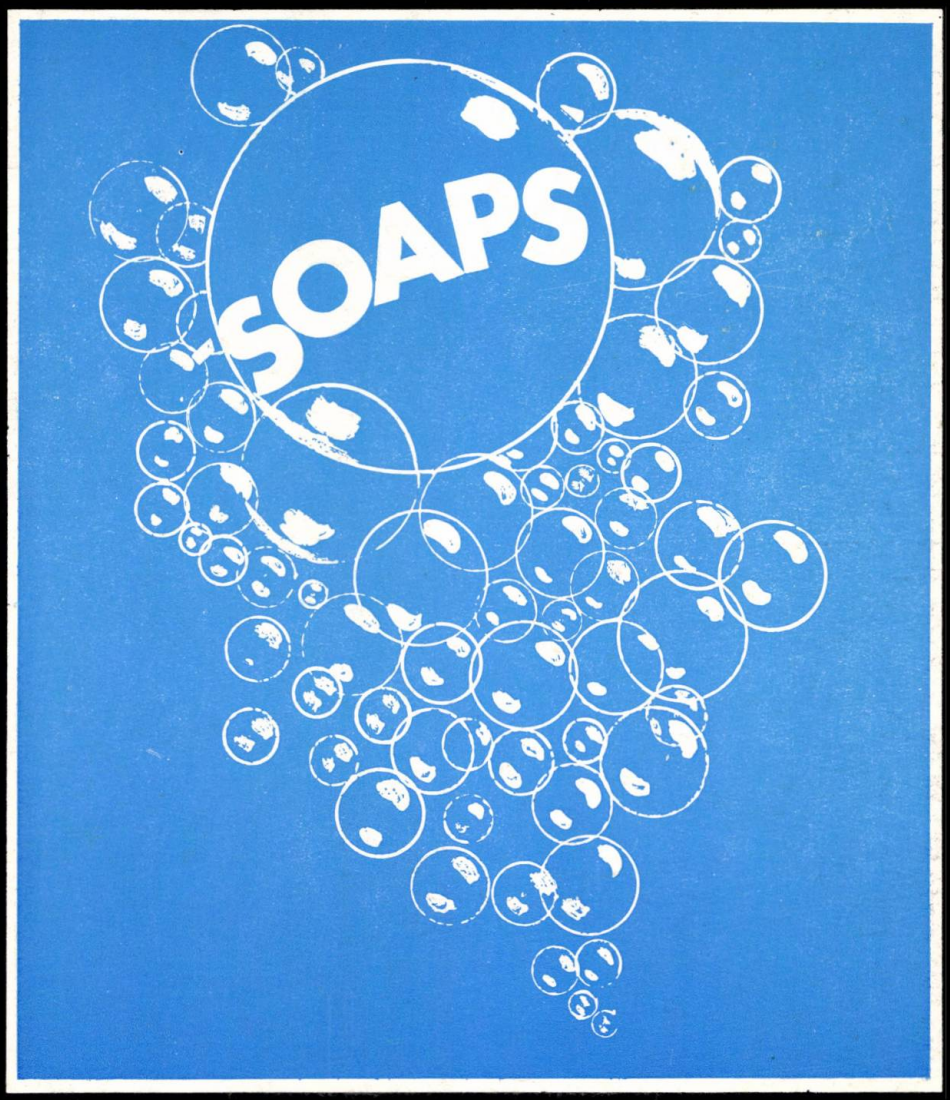






Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1 — 74 • Telephone: 16.06.36 • Telex: 011184, 011697 • Cables: Chimimportexport — Bucharest

romanian cosmetic toilet



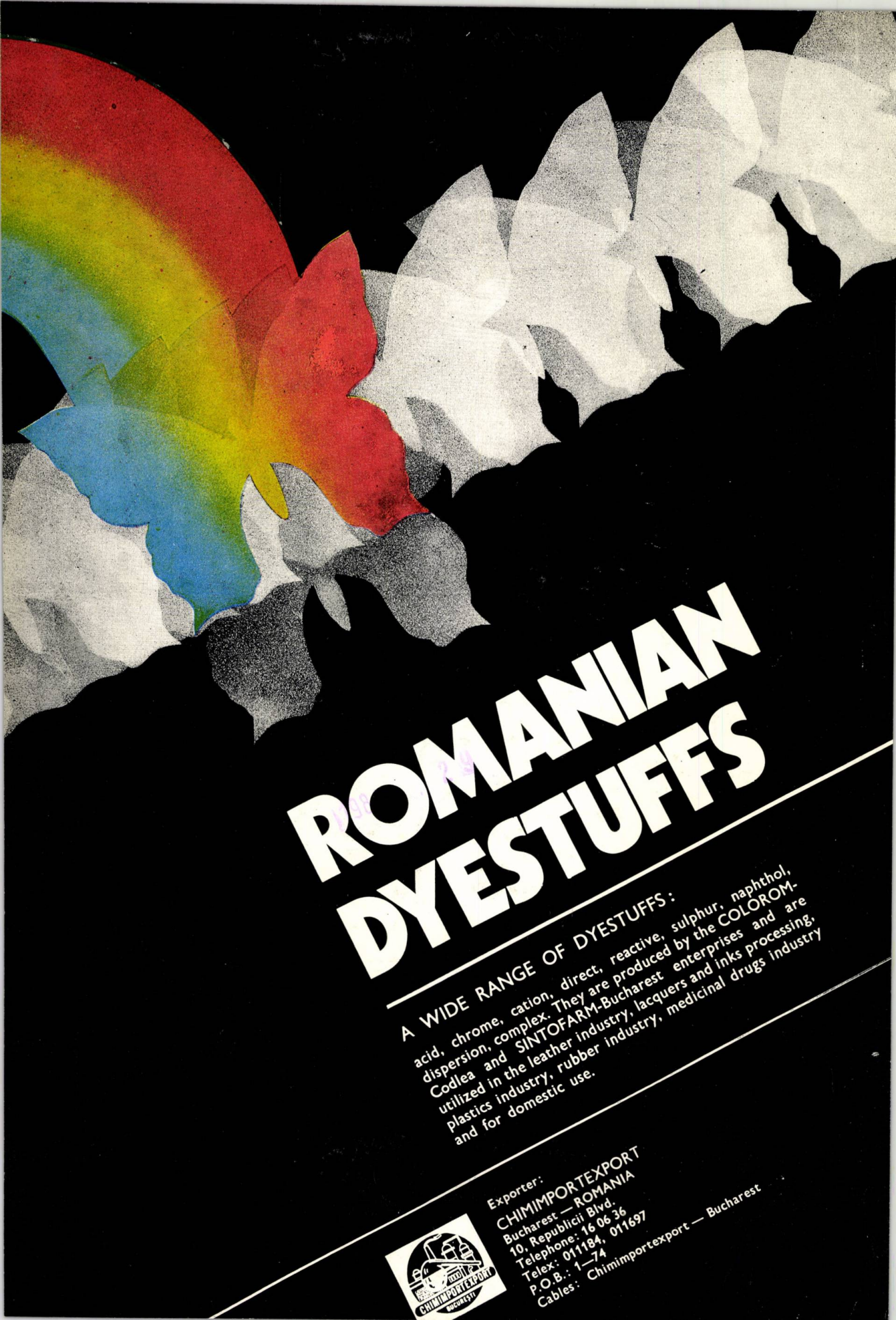
The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.
Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

Among these :

EGRETA, TABAC, CATIFELIN, STELA, SCOICA, OLIMPIC, PITIC, LEBĂDA, GIUVAER, CRIZANTEMA, GAZEL.

Exporter:

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest



ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

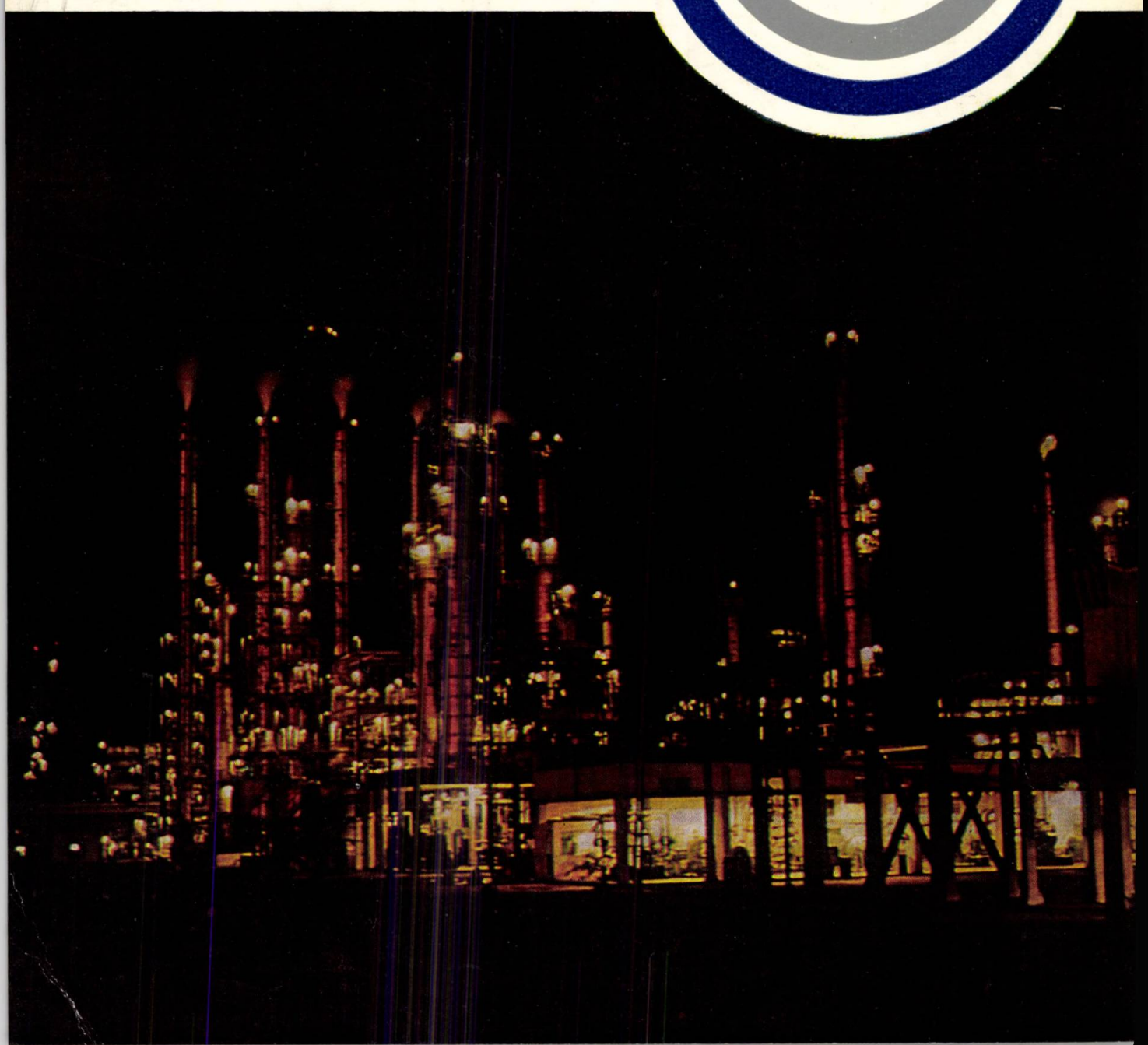
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Aprilie 1981
vol. 32 pag. 313—416
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (4) 313—416 (1981)

4



REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

CONSILIUL NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de Invenție

ORIGINAL ROMANIAN DRUGS

- ASLAVITAL® — eutrophic regenerative agent
- ASPATOFORT® — hepatotrophic, detoxifying, antihyperammoniemic agent
- BOICIL FORTE® — anti-algic, relaxant agent
- COVALITIN® — reno-ureteral antilithiasic agent
- DISTONOCALM® — neurovegetative and sedative reequilibrating agent
- DIXIDEXTRACAINA® — medicinal drug used for the long-lasting spinal anaesthesis
- ETO® — eye ball total extract, anti-inflammatory and healing agent for the eye
- FOLCISTEINA U® — non-hormonal chemotherapeutic agent with trophic effect
- GASTROFIBRAN® — anorexigenous, anti-acid and anti-ulcerous agent
- GEROVITAL H_3® — general and topical eutrophic factor
- METASPAR® — hepatotrophic and hepatoprotective agent
- STREVITAL® — major tuberculostatic factor
- TROFOPAR® — liver protecting drug
- ULCOSILVANIL® — product with potent healing action in gastro-duodenal ulcers
- ULCOSTOP® — medicinal drug used in the treatment of duodenal ulcer

THE PRODUCTS ARE EXPORTED THROUGH

CHIMIMPORTEXPORT

10, Republicii Blvd. • Telephone: 16.06.36. • Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1 — 74 • Cables: CHIMIMPORTEXPORT Bucharest — Romania

OROSZLÁNOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Aprilie 1981
vol. 32 pag. 313—416
Chem. Abst.
RCBdAU 32 (4) 313—416 (1981)

4

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI și GH. IVĂNUȘ
Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe alumosilicați cristalini. I. Cracarea *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă, pe mordeniți sintetici, schimbați ionic cu cationi metalici 317

R. VLĂDEA, I. CIUCANU și M. BÎRZESCU
Hidrogenarea selectivă a uleiurilor vegetale. I. Testarea catalizatorilor 323

R. VÎLCEANU și A. VENCZEL
Săruri cuaternare de fosfoniu. II. Agenți bacteriostatici 327

I. SĂNDULESCU și D. ANTOHI
Modelarea și optimizarea experimentală a reacției de izomerizare a 1-butenei pe catalizatori de alumosilice 329

M. CONTINEANU și M. FIȘCUCI
Cinetica descompunerii termice a azibenzilului în soluție alcoolică 334

D. GEANĂ
Corelarea echilibrelor binare lichid-vapori. I. Modelul Wilso 337

EC. J[illegible]ONI
Studiu cinetic comparativ al reacțiilor de descompunere a complecșilor oxalici de Mn (III) 344

L. FILIPESCU, M. CREȚU, M. MOCIOI și A. ZAHARIA
Mecanismul nucleației carbonatului de calciu din soluții concentrate de azotat de amoniu 347

C. HAGIU și C. CALISTRU
Modele matematice de bilanț în procesul de amonizare a soluțiilor de acid fosforic 352

V. LAIBER
Priorități în conducerea cu echipamente de calcul a producției în industria chimică 360

A. BUZAȘ, C. FĂGĂRĂȘAN și L. BUCERZAN
Coroziunea metalelor în tehnologiile monoaminelor alifatice inferioare 366

G. LEMNARU
Determinarea spectrofotometrică directă a molibdenului în prezența uraniului 370

D. GH. MANCAȘ
Identificarea hidrocarburilor policiclice aromatice din creozot prin gaz-cromatografie folosind coloanele capilare 373

E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC și M. BOTEA
Studiul stabilității guajazulenei într-un extract hidroalcoolic de mușețel 375

E. PURICEL
Determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil utilizat ca fixator de parfumuri 380

V. V. JINESCU și N. TEODORESCU
Calculul și construcția îmbinărilor cu flanșe. II 385

SCURTE COMUNICĂRI

B. A. DEMIAN și V. BORBELY
Cromatografia de lichide pe faza inversă a acizilor benzoici 394

● Cronică 316 ● Noutăți pe meridiane 401 ● Documentare 409 ● ● Recenzii 322, 343, 369 ● Brevete 326, 346, 384, 400

Coperta: Combinatul petrochimie — Pitești. Aspect exterior

CONTENTS

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUŞ

Investigations in Catalytic Cracking of Olefines on Crystalline Aluminium Silicates. I. *n*-Heptane Cracking in the Presence of Water Vapours on Synthetic Mordenites Ionically Exchanged with Metallic Cations 317

R. VLĂDEA, I. CIUCANU, M. BÎRZESCU

Selective Hydrogenation of Vegetable Oils. I. Catalyst Testing 323

R. VÎLCEANU, A. VENCZEL

Quaternary Phosphonium Salts. II. Bacteriostatic Agents 327

I. SĂNDULESCU, D. ANTOHI

Modelling and Experimental Optimization of 1-Butene on Aluminium Silicate Catalysts 329

M. CONTINEANU, M. FIŞCUCI

Kinetics of Azibenzyl Thermal Decomposition in Alcoholic Solution 334

D. GEANĂ

Correlation of Binary Liquid-Vapour Equilibria. I Wilson Model 337

EC. JURCONI

Comparative Kinetic Study on Decomposition Reactions of Mn(III) Oxalic Compounds 344

L. FILIPESCU, M. CREŢU, M. MOCIOI, A. ZAHARIA

Mechanism of Calcium Carbonate Nucleation from Concentrated Ammonium Nitrate Solutions 347

C. HAGIU, C. CALISTRU

Balance Mathematical Models in the Ammonation Process of Phosphoric Acid Solutions 352

V. LAIBER

Priorities in Computerized Production Management in the Chemical Industry 360

A. BUZAŞ, C. FĂGĂRĂŞAN, L. BUCERZAN

Corrosion of Metals in Aliphatic Monoamine Technologies 366

G. LEMNARU

Direct Spectrophotometric Determination of Molybdenum in the Presence of Uranium 370

D. GH. MANCAŞ

Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Creosote by Gas Chromatography Using Capillary Columns 373

E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC, M. BOTEA

Study on Guajazulene Stability in a Chamomile Hydroalcoholic Extract 375

E. PURICEL

Gas Chromatographic Determination of Benzyl Benzoate Used as Perfume Fixative 380

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU

Calculus and Construction of Flange Joints. II 385

BRIEF REPORTS

B. A. DEMIAN, V. BORBELY

Reversed-Phase Liquid Chromatography of Benzoic Acids 394

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202 România
COVER: Petrochemical Plant – Piteşti. Outside View.

СОДЕРЖАНИЕ

ГР. ПОП, Г. МУСКА, ЕК. ПОП, П. ТОМИ, ГХ. ИВЭНУШ

Исследования в области каталитического синтеза олефинов на кристаллических алюмино-силикатах. 1. Крэкинг *n*-гептана в присутствии водяного пара на синтетических морденитах, ионообменных металлическими катионами 317

Р. ВЛЭДЯ, И. ЧУКАНУ, М. БЫРЗЕСКУ

Селективное гидрирование растительных масел. I. Испытание катализаторов 323

Р. ВЫЛЧАНУ. А. ВЕНЦЕЛ

Четвертичные соли фосфония. II. Бактериостатические агенты. 327

И. СЭНДУЛЕСКУ, Д. АНТОХИ

Моделирование и экспериментальная оптимизация реакции изомеризации бутена-1 на алюмино-силикатных катализаторах 329

М. КОНТИНЯНУ, М. ФИШКУЧ

Кинетика термического разложения азибензила в спиртовом растворе 334

Д. ДЖАНЭ

Корреляция бинарных равновесий жидкость-пар. I. Модель Вильсона 337

ЕК. ЖУРКОНИ

Сравнительное кинетическое изучение реакций разложения оксалатных соединений Mn (III). 344

Л. ФИЛИПЕСКУ, М. КРЕЦУ, М. МОЧОЙ, А. ЗАНАРИА

Механизм нуклеации карбоната кальция в концентрированных растворах азотнокислого аммония 347

К. ХАДЖИУ, К. КАЛИСТРУ

Математические модели баланса в процессе аммонизации растворов фосфорной кислоты 352

В. ЛАЙБЭР

Приоритеты в управлении производством в химической промышленности при помощи вычислительной техники 360

А. БУЗАШ, К. ФЭГЭРЭШАН, Л. БУЧЕРЗАН

Коррозия металлов в производствах низших алифатических моноаминов 366

Г. ЛЕМНАРУ

Прямое спектрофотометрическое определение молибдена в присутствии урана 370

Д. Г. МАНКАШ

Определение ароматических полициклических углеводородов в креозоте при помощи газхроматографии с применением капиллярных колон 373

Е. НЕГОЕСКУ, К. ФЭРЭЯНУ, Л. МУТИХАК, М. БОТЯ

Изучение стабильности гвайазулена в водноспиртовом экстракте ромашки 375

Е. ПУРИЧЕЛ

Газхроматографическое определение бензил[illegible]зоата, применяемого в качестве фиксатора для д[illegible] 380

В. В. ЖИНЕСКУ, Н. ТЕОДОРЕСКУ

Расчет и конструирование фланцевых соединений. II 385

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. А. ДЕМЬЯН, В. БОРБЕЛИ

Жидкостная хроматография на обратной фазе бензойных кислот 394

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P.12-202 România
ОБЛОЖКА: Нефтехимический Комбинат — Питешть. Внешний вид.

SOMMAIRE

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUŞ

Recherches au domaine de la synthèse catalytique des oléfines sur aluminosilicates cristallins. I. Craquage du *n*-heptane en présence des vapeurs d'eau, sur mordénites synthétiques, changés ioniquement à cations métaliques 317

R. VLĂDEA, I. CIUCANU, M. BÎRZESCU

Hydrogénation séléctive des huiles végétales. I. Essai des catalyseurs 323

R. VÎLCEANU, A. VENCZEL

Sels quaternaires de phosphonium. II. Agents bactériostatiques 337

I. SĂNDULESCU, D. ANTOHI

Modelage et optimisation expériemntale de la réaction d'isomérisation du 1-butène sur catalyseurs d'aminosilicates 329

M. CONTINEANU, M. FIŞCUCI

Cinétique de la décomposition thermique d'azibenzyle en solution alcoolique 334

D. GEANĂ

Corrélation des équilibres binaires liquide-vapeurs. I. Modèle Wilson 337

EC. JURCONI

Etude cinétique comparatif des réactions de décomposition des composés oxalyques de Mn(III) 344

L. FILIPESCU, M. CREŢU, M. MOCIOI, A. ZAHARIA

Mécanisme de la nucléation du carbonate de calcium des solutions concentrées d'azotate d'ammonium 347

C. HAGIU, C. CALISTRU

Modèles mathématiques de bilan au processus d'ammonisation des solutions d'acide phosphorique 352

V. LAIBER

Priorités dans la conduite avec équipements de calcul de la production dans l'industrie chimique 360

A. BUZAŞ, C. FĂGĂRĂŞAN, L. BUCERZAN

Corrosion des métaux dans les technologies des monoamines aliphatiques inférieures 366

G. LEMNARU

Détermination spectrophotométrique directe du molybdène en présence de l'uranium 370

D. GH. MANCAŞ

Identification des hydrocarbures polycycliques aromatiques de la créosote par la chromatographie de gaz, employant les colonnes capillaires 373

E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC, M. BOTEA

Etude de la stabilité de la Guajazulène dans un extrait hydroalcoolique de camomille 375

E. PURICEL

Détermination par la chromatographie de gaz du benzoate de benzyle utilisé comme fixateur de parfums 380

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU

Calcul et construction des joints à brides. I 385

BREVES COMMUNICATIONS

B. A. DEMIAN, V. BORBELY

Chromatographie des liquides sur phase inverse des acides benzoïques 394

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202 România.
LA COUVERTURE: Combinat Pétrochimique – Piteşti. Aspect extérieur.

INHALT

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUŞ

Forschungen im Bereich der katalytischen Synthese der Olefine auf kristallinischen Aluminiumoxyd-Silikaten. I. Krackung des *n*-Heptans auf, mit Metallkationen ionisch abgewandelten synthetischen Mordenite in Gegenwart von Wasserdampf 317

R. VLĂDEA, I. CIUCANU, M. BÎRZESCU

Selektive Hydrierung der pflanzlichen Öle. I. Testung der Katalysatoren 323

R. VÎLCEANU, A. VENCZEL

Quaternäre Phosphoniumsalze. II. Bakteriostatische Agentien 327

I. SĂNDULESCU, D. ANTOHI

Modellierung und Experimentaloptimisierung der Isomerisierungsreaktion des 1-Butens auf Aluminiumoxydsilikat-Katalysatoren 329

M. CONTINEANU, M. FIŞCUCI

Kinetik der thermischen Zersetzung des Azybenzyls in Alkohollösung 334

D. GEANĂ

Korrelierung der binären Gleichgewichte Flüssig-Dampf. I. Wilson-Modell 337

EC. JURCONI

Vergleichende kinetische Untersuchung der Zersetzungsreaktionen der oxalyschen Mn(III) Verbindungen 344

L. FILIPESCU, M. CREŢU, M. MOCIOI, A. ZAHARIA

Mechanismus der Keimkristallbildung des Kalziumkarbonats in konzentrierten Ammoniumsalpeter-Lösungen 347

C. HAGIU, C. CALISTRU

Mathematische Bilanzmodelle im Ammonifikationsprozess der Phosphorsäure-Lösungen 352

V. LAIBER

Vorrangiges Anliegen in der Steuerung der Produktion in der chemischen Industrie mittels Rechenanlagen 360

A. BUZAŞ, C. FĂGĂRĂŞAN, L. BUCERZAN

Korrosion der Metalle in Technologien der minderwertigen aliphatischen Monoamine 366

G. LEMNARU

Direkte spektrophotometrische Bestimmung des Molybdäns in Gegenwart vom Uran 370

D. GH. MANCAŞ

Nachweis der aromatischen polyzyklischen Kohlenwasserstoffe aus Kreozot durch Gas-Chromatographie mittels Kapilarkolonnen 373

E. NEGOESCU, C. FĂRĂIANU, L. MUTIHAC, M. BOTEA

Untersuchung der Stabilität des Guajazulens in einem hydroalkoholischen Kamillenextrakt 375

E. PURICEL

Gas-chromatographische Bestimmung des als Duftstoffixator verwendeten Benzyl-Benzoats 380

V. V. JINESCU, N. TEODORESCU

Berechnung und Bau der Flanschverbindungen. II 385

KURZNACHRICHTEN

B. A. DEMIAN, V. BORBELY

Flüssig-Chromatographie der Benzoesäuren in der Umkehrphase 394

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România
TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat – Piteşti. Aussensicht.

Conferirea de înalte distincții unor unități fruntașe în întrecere

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a înmînat, în ziua de 26 martie, în cadrul unei solemnități care a avut loc la Palatul Marii Adunări Naționale, înalte distincții ale Republicii Socialiste România conferite prin Decret prezidențial unor organizații județene de partid, consilii populare județene, unități economice și institute de cercetare și proiectare pentru rezultatele deosebite obținute în anul 1980, în perioada 1976—1980, în îndeplinirea și depășirea sarcinilor de plan și a angajamentelor asumate, pentru locurile fruntașe ocupate în întrecerea socialistă.

Conferirea înaltelor distincții reprezintă o expresie grăitoare a prețuirii pe care partidul, secretarul său general, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, o acordă muncii pline de abnegație desfășurate cu dăruire și pasiune de muncitori, țărani, intelectuali, de milioanele de oameni ai muncii din țara noastră pentru înfăptuirea neabătută a hotărîrilor celui de al XII-lea Congres al P.C.R., pentru continua înflorire a patriei noastre socialiste și înaintarea ei spre comunism. În același timp, înmînarea înaltelor distincții ale Republicii Socialiste România, constituie un nou și puternic imbold pentru cei distinși, pentru toți cei ce muncesc, însuflețindu-i în activitatea lor, în întrecerea ce se desfășoară în cinstea zilei de 1 Mai, a aniversării a 60 de ani de existență glorioasă a partidului, în îndeplinirea sarcinilor pe acest an.

În cadrul sărbătoresc al solemnității, în aplauzele celor prezenți, tovarășul Nicolae Ceaușescu a înmînat înaltele distincții colectivelor situate pe primele locuri în întrecere.

În întrecerea dintre unitățile de cercetare științifică, în frunte s-a aflat Institutul de cercetări chimice — ICECHIM — București, căruia i s-a conferit ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I, pentru locul I.

Unitățile industriale din industria chimică fruntașe în întrecere, cărora li s-au conferit înalte distincții sînt: Combinatul de fibre sintetice Iași — „Ordinul Muncii" clasa I, pentru locul I; Întreprinderea chimică Turda — „Ordinul Muncii" clasa a II-a, pentru locul II; Întreprinderea Rafinăria Brașov, Întreprinderea de produse cosmetice „Nivea" Brașov, Întreprinderea chimică „Prodcomplex" Tîrgu-Mureș, Întreprinderea de utilaj chimic Borzești, Județul Bacău — „Ordinul Muncii" clasa a III-a, pentru locul III.

Au luat apoi cuvîntul reprezentanți ai unităților premiate. În numele celor 9 000 de chimiști de la Combinatul de fibre sintetice-Iași, tovarășa Olga Ghemu, secretara comitetului de partid al combinatului a subliniat că înalta distincție ce le-a fost acordată reflectă atenția permanentă pe care conducerea țării, personal tovarășul Nicolae Ceaușescu, o manifestă față de cei care muncesc cu dăruire pentru înfăptuirea programului partidului de dezvoltare și întărire economică a patriei noastre.

Primit cu cele mai calde sentimente de dragoste și stimă, a luat cuvîntul, în încheierea festivității, tovarășul Nicolae Ceaușescu. Cuvîntarea secretarului general al partidului, președintele Republicii, a fost urmărită cu deosebit interes, cu vie satisfacție, fiind subliniată în repetate rînduri cu puternice aplauze. Aprecierile și îndemnurile conducătorului partidului și statului nostru au găsit un profund ecou în inimile celor prezenți, și prin ei în sufletul și conștiința întregii națiuni, ele reprezentînd un puternic stimulent în activitatea tuturor oamenilor muncii, a întregului nostru popor, în obținerea unor rezultate cît mai bune în anul 1981, pentru a asigura o bază trainică îndeplinirii exemplare a prevederilor actualului cincinal, etapă importantă în înfăptuirea Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră.

* * *

GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA
ECATERINA POP
PAVEL TOMI
GHEORGHE IVĂNUȘ

Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicați cristalini

I. Cracarea *n*-heptanului, în prezența vaporilor de apă, pe mordeniți sintetici, schimbați ionic cu cationi metalici.

C.Z. 665.644.2

Cracarea n-heptanului în prezența vaporilor de apă, pe catalizatori mordenitici, schimbați ionic cu K, Cu, Ag, Be, La, Fe, Co, Ni, Mn, are loc cu energii aparente de activare cuprinse între 35,9 Kjouli/mol și 129,4 Kjouli/mol. Natura cationului și condițiile de lucru modifică în mică măsură distribuția produselor de reacție. Raportul olefine : parafine în produsele rezultate este cuprins între 1 — 2, maximumul pe curba de distribuție fiind situat la C_3.

The cracking of n-heptane in the presence of water vapours on mordenitic catalysts ionically exchanged with K, Cu, Ag, Be, La, Fe, Co, Ni and Mn takes place with apparent activation energies ranging between 35.9 and 129.4 Kjoules/mol. The nature of the cation and the operation conditions modify to a little extent the distribution of the reaction products. The olefine/paraffine ratio in the obtained products is ranging between 1—2, the maximum on the distribution curve being situated at C_3.

Крэкинг н-гептана в присутствии водяного пара на морденитовых катализаторах, ионообменных K, Cu, Ад, Bg, La, Fe, Co, Ni, Mn характеризуется кажущейся энергией активации от 35,9 до 129,4 кджоуль/моль. Природа катиона и условия работы в небольшой степени влияют на состав продуктов реакции. Соотношение олефины : парафины в получаемых продуктах лежит в интервале 1—2. Максимум на кривой распределения продуктов соответствует углеводородам C_3.

Aluminosilicații, naturali sau sintetici, pot fi obținuți într-o mare varietate de forme cristaline, având structuri de pori regulate, cu diametre care pot varia de la 0,2 la peste 1 nm. Accesul moleculelor în porii solidului fiind dependent de dimensiunile moleculelor, în cazul catalizatorilor pe bază de aluminosilicați cristalini au fost puse în evidență [1] fenomene de selectivitate înaltă, pentru anumite reacții determinate de forma și dimensiunile moleculelor care iau parte la proces.

Posibilitățile mari de variație în continuare a proprietăților zeoliților prin modificarea raportului SiO_2:Al_2O_3, a schimbului ionic al formei H cu cationi metalici, schimbarea compoziției chimice prin impregnare, amestecare sau tratare cu vapori de metale, modificarea naturii chimice a matricei și raportului zeolit:matrice în catalizator, și tratamentele termice, în atmosferă controlată, dau posibilitatea obținerii unui mare număr de catalizatori specifici pentru procese din industria chimică.

Dintre numeroasele reacții catalizate de aluminosilicații cristalini pot fi amintite cele de transformare a hidrocarburilor prin cracare, izomerizare, alchilare, transalchilare, aromatizare și polimerizare [2].

Stabilitatea termică ridicată, în prezența vaporilor de apă, a mordeniților și zeoliților din seria ZSM, a permis lărgirea domeniului lor de utilizare la fabricarea olefinelor, prin cracarea cu abur a hidrocarburilor [3, 4] sau prin reacții de condensare și deshidratare a alcoolilor [5, 6] și eterilor [7] în care apa rezultă în proces.

Recent, Wang, Chen Chau și Tsai [8], cercetînd procesul de cracare a *n*-hexanului pe forma H a mordenitului, comparativ cu catalizatori din seria ZSM, silice-alumină amorfă și catalizatori industriali de cracare, evidențiază activitatea catalitică ridicată și stabilitatea bună a catalizatorului mordenitic, ca și deplasarea spre C_2—C_3 a maximumului pe curba de distribuție a produselor de reacție, cu predominarea însă a etanului. Nu este discutat aspectul stabilității catalizatorilor în prezența apei.

Studiul cracării *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă pe forma H a unor mordeniți în care raportul molar SiO_2:Al_2O_3 a fost modificat prin extracții repetate cu acid azotic în limitele 15—200 [9] a scos în evidență proprietățile optime în acest proces ale mordeniților cu raport SiO_2:Al_2O_3 cuprins între 50 și 100. Maximumul pe curba de distribuție a produselor de reacție s-a situat la C_3.

Dr. ing. GRIGORE POP, ing. GAVRIL MUSCA și dr. chim. PAVEL TOMI, ICECHIM – București. Institutul de energetică chimică și biochimică.
Dr. ing. ECATERINA POP, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării.
Dr. ing. GHEORGHE IVĂNUȘ, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică – București.

În această lucrare se studiază influența schimbului ionic al formei H a mordenitului sintetic (HM) cu cationi metalici, asupra activității și distribuției produselor în reacția de cracare a *n*-heptanului, în prezența vaporilor de apă.

Partea experimentală

Instalația experimentală și metodologia de lucru au fost descrise într-o lucrare anterioară [10].

S-a utilizat heptanul de puritate 99,90%, din care 99,5% izomerul normal.

Mordenitul de bază (HM) a avut un raport SiO_2:Al_2O_3 egal cu 80 și un conținut de Na mai mic de 0,1%. Echivalentul-gram al acestui zeolit este 2460. Schimbul ionic s-a făcut după metode cunoscute în literatură [11] cu K, Cu, Ag, Be, Mg, Ba, Mn, La, Fe, Co, Ni, la un grad de schimb al H de 50%. În cazul schimbului ionic cu Mn, gradul de substituție a fost modificat în limitele 25—100%. Una dintre probe, notată convențional MnM 200, a fost obținută prin modificare cu cantitatea dublă de ioni Mn^{2+}, față de cantitatea necesară unui schimb ionic de 100%. Catalizatorii au fost calcinați, în atmosferă de azot, timp de 4 ore, în domeniul optim de temperaturi de 500—700°C [12, 13].

Studiile cinetice au fost efectuate în intervalul de temperatură cuprins între 575 și 675°C. Timpul de contact realizat, care a fost menținut în limitele 0,4—0,8 s, a condus la conversii ale *n*-heptanului de 40—90%.

Raportul *n*-heptan: apă, egal cu 1 vol. lichid, a fost menținut constant în toate experiențele și a corespuns la o compoziție a amestecului inițial de reacție, în fază de vapori, de 10% vol. *n*-heptan și 90% vol. apă.

După îmbătrînirea catalizatorului, în prezența aburului și hidrocarburii, la 600°C, timp de 120 min, datele experimentale s-au înscris bine pe drepte Arrhenius, în întregul interval de conversii cercetat, dacă constantele de viteză au fost calculate cu expresia reacțiilor de ordinul I. Calculele s-au efectuat cu

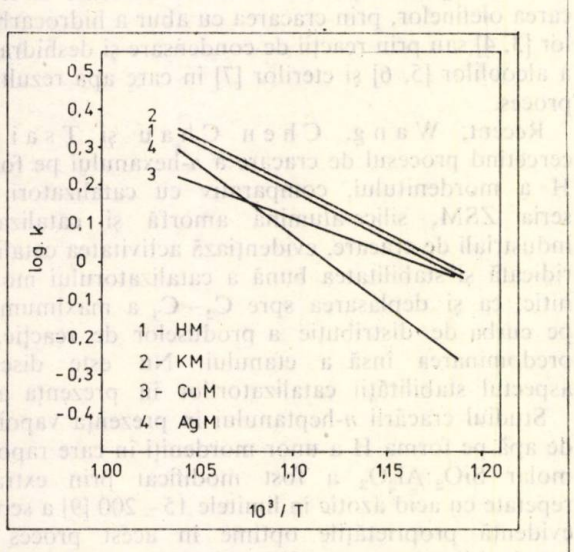


Fig. 1. Activitățile la cracarea *n*-heptanului pe mordenit sintetic schimbat ionic cu cationi monovalenți.

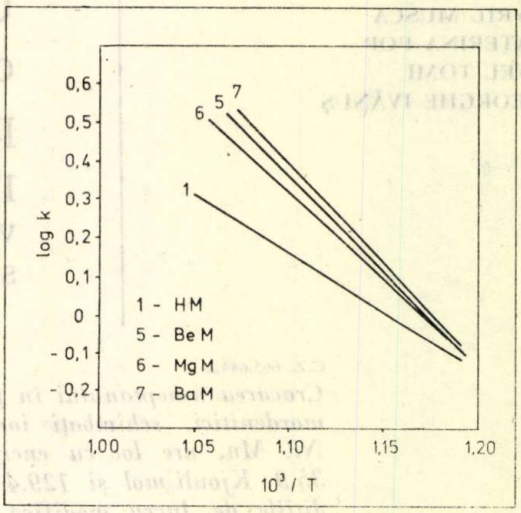


Fig. 2. Activitățile la cracarea *n*-heptanului pe mordenit sintetic schimbat ionic cu cationi bivalenți

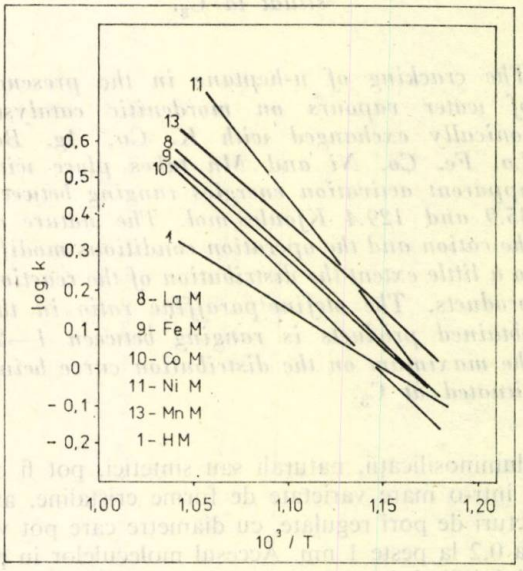


Fig. 3. Activitățile la cracarea *n*-heptanului pe mordenit sintetic schimbat ionic cu cationi ai unor metale tranziționale

conversia medie realizată la un timp de reacție de o oră, după care catalizatorul a fost regenerat cu aer la temperatura de lucru.

Pe catalizatorul schimbat ionic cu Mn în proporție de 50% (Mn M 50) s-au efectuat studii de variație a temperaturii pînă la 725°C, în scopul determinării stabilității acestor catalizatori în condiții de lucru foarte severe și, de asemenea, al modificării distribuției de produse în aceste condiții. Prin modificarea simultană a temperaturii de reacție și a timpului de contact în limitele 575—725°C, respectiv 0,45—0,75 s s-au realizat grade de conversie ale *n*-heptanului cuprinse între 0,6 și 0,9 moli/mol.

Rezultate și discuții

În figurile 1—3 se prezintă dreptele Arrhenius determinate prin metoda regresiei pentru mordeniții schimbați ionic cu metale monovalente, bivalente și

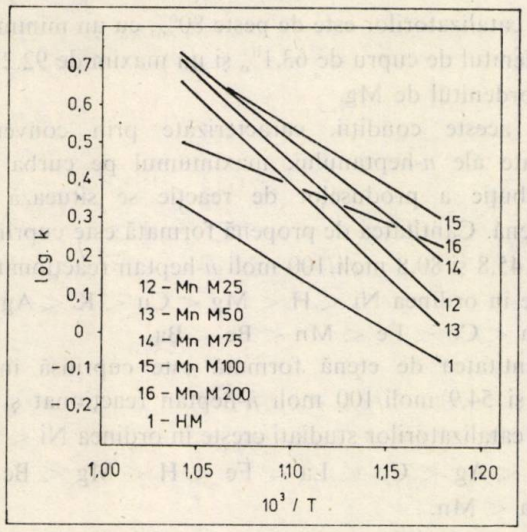


Fig. 4. Activităţile la cracarea *n*-heptanului pe mordeniţi de mangan schimbaţi ionic cu cantităţi variabile de cation metalic.

metale tranziţionale din subgrupele I b, III b, VII b şi VIII b ale tabelului periodic, comparativ cu forma H a mordenitului de bază (HM). Abaterile medii pătratice ale valorilor constantelor de viteză calculate faţă de valorile experimentale au fost cuprinse între 1 şi 5%.

Dreptele Arrhenius din figura 1 arată că schimbul ionic cu K măreşte activitatea catalitică a mordenitului, în timp ce Cu şi Ag, în domeniul cercetat, micşorează vitezele reacţiei de piroliză a *n*-heptanului. Cationii bivalenţi măresc activitatea catalitică a HM în ordinea Mg < Be < Ba (fig. 2). Cum rezultă din figura 3, metalele tranziţionale din subgrupele III b, VII b şi VIII b ale tabelului periodic, la limita superioară a intervalului de temperatură cercetat, măresc activitatea catalitică a mordenitului în ordinea Co < Fe < < La < Mn < Ni, în timp ce la temperaturi mici vitezele de reacţie pe CoM şi NiM coboară sub valoarea formei H a mordenitului de bază.

Modificarea gradului de substituţie a H, în cazul mordenitului schimbat ionic cu Mn, influenţează complex activitatea catalitică, care, însă, aşa cum arată diagramele din figura 4, rămîne în toate cazurile cercetate superioară formei H a mordenitului. La limita inferioară a intervalului de temperatură studiat, activitate maximă prezintă mordenitul schimbat ionic în proporţie stoechiometrică, în timp ce la limita superioară a intervalului de temperatură studiat viteza de reacţie maximă a fost măsurată pe mordenitul în care H a fost schimbat ionic cu Mn în proporţie de 75%.

Dezactivarea catalizatorului Mn M 50 prin tratamente succesive, 10 ore la 750°C, cu aer şi vapori de apă, micşorează activitatea catalitică prin modificarea factorului preexponenţial, energia de activare rămînînd practic constantă (fig. 5).

Sintetic, valorile numerice ale parametrilor cinetici pentru catalizatorii cercetaţi sînt prezentate în tabelul 1; energiile aparente de activare sînt cuprinse între 35,9 şi 129,4 kJ/mol, iar factorii preexponenţiali între $1{,}67 \cdot 10^2$ şi $7{,}69 \cdot 10^7$ s^{-1}.

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI PENTRU REACŢIA DE CRACARE A *n*-HEPTANULUI PE CATALIZATORI MORDENITICI MODIFICAŢI PRIN SCHIMB IONIC

Nr. crt.	Catalizator	Domeniu de lucru		Parametrii cinetici	
		temperaturi, K	conversie, mol/mol	ΔE^* kJ*/mol	Ko s^{-1}
1	HM	850—950	0,4—0,9	58,3	$3{,}23 \cdot 10^3$
2	KM	850—950	0,4—0,9	58,2	$3{,}35 \cdot 10^3$
3	CuM	850—950	0,5—0,7	36,6	$1{,}67 \cdot 10^2$
4	Ag M	850—950	0,4—0,7	72,5	$1{,}71 \cdot 10^4$
5	Be M	850—950	0,5—0,8	99,0	$1{,}11 \cdot 10^6$
6	Mg M	850—950	0,4—0,9	103,9	$1{,}82 \cdot 10^6$
7	Ba M	850—950	0,4—0,9	114,2	$8{,}46 \cdot 10^6$
8	La M	850—950	0,5—0,9	88,8	$2{,}49 \cdot 10^5$
9	Fe M	850—950	0,4—0,9	87,1	$1{,}88 \cdot 10^5$
10	Co M	850—950	0,4—0,9	91,6	$3{,}08 \cdot 10^5$
11	Ni M	850—925	0,3—0,8	129,4	$7{,}69 \cdot 10^7$
12	Mn M25	850—950	0,5—0,9	87,5	$2{,}96 \cdot 10^5$
13	Mn M50	850—950	0,5—0,9	86,5	$2{,}24 \cdot 10^5$
14	Mn M75	850—950	0,6—0,9	58,7	$6{,}46 \cdot 10^3$
15	Mn M100	850—950	0,7—0,9	42,5	$8{,}30 \cdot 10^2$
16	Mn M200	850—950	0,6—0,8	35,9	$2{,}82 \cdot 10^2$

Distribuţia principalelor produse de reacţie pe catalizatorii mordenitici schimbaţi ionic cu cationi metalici în condiţii constante de lucru ($T = 650$°C, timp de contact: 0,6—0,7 s, raport apă : hidrocarbură 1 : 1) este prezentată în tabelul 2.

Datele experimentale din tabelul 2 arată că la piroliza catalitică a *n*-heptanului pe catalizatorii cercetaţi au loc: reacţii de cracare, cu formare de parafine şi olefine inferioare C_1—C_4, reacţii de dehidrogenare, din care rezultă olefine C_2—C_4 şi diene, reacţii de aromatizare, reacţii de izomerizare şi reacţii de condensare, cu formare de cocs.

În condiţiile de lucru specificate, care reprezintă un regim foarte blînd de piroliză, dar un regim sever de

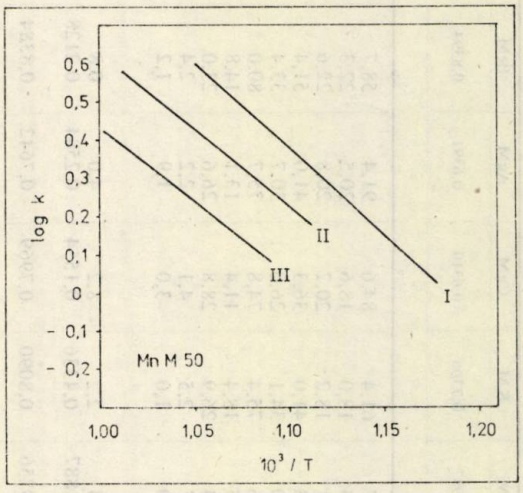


Fig. 5. Activităţile la cracarea *n*-heptanului pe mordenit de mangan 50% substituit:
I — catalizator proaspăt; *II* — catalizator îmbătrînit 1 ciclu; *III* — catalizator îmbătrînit 2 cicluri.

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE ($T = 650°C$, APĂ: HIDROCARBURĂ 1:1) PE CATALIZATORI MORDENITICI MODIFICAȚI PRIN SCHIMB IONIC

Catalizator	HM	KM	CuM	AgM	BeM	MgM	BaM	LaM	FeM	CoM	NiM	MnM 25	MnM 50	MnM 75	MnM100	MnM200
Conversia $n-C_7$ moli/mol	0,6987	0,7306	0,6310	0,6391	0,8394	0,9227	0,8775	0,8373	0,7906	0,7568	0,8345	0,8830	0,8794	0,8920	0,8524	0,7759
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)															
Hidrogen	36,7	61,4	84,6	91,4	58,7	57,2	45,1	55,9	50,1	86,5	268,8	54,1	52,1	46,4	65,7	84,7
Metan	20,3	18,0	18,6	20,5	22,3	19,4	20,0	18,9	20,1	20,7	17,6	25,9	22,0	23,5	23,7	26,6
Etan	22,1	18,2	20,2	20,8	22,6	20,4	23,0	20,0	21,6	21,3	14,3	22,4	21,6	22,2	23,2	24,7
Etenă	44,3	41,0	36,3	41,0	51,4	48,1	51,6	42,6	44,0	41,5	17,2	53,8	54,9	49,0	46,6	45,1
Propan	28,0	34,1	26,0	30,7	33,4	35,0	32,8	32,2	30,0	27,6	21,0	33,2	32,2	28,6	30,6	29,4
Propenă	73,6	75,4	74,8	75,7	80,0	74,0	80,8	76,1	76,4	76,3	45,8	75,0	79,8	77,9	74,8	76,2
Butan	14,5	18,4	11,4	13,1	14,8	18,6	14,7	18,1	15,9	15,8	15,5	15,2	14,6	14,1	15,9	14,4
Butene	30,4	26,9	28,8	26,6	23,0	25,6	23,2	27,4	27,0	27,3	19,8	23,1	22,4	25,8	24,3	29,3
Butadienă	2,7	2,5	4,1	2,2	2,4	2,7	2,4	2,9	2,4	3,1	2,3	2,4	2,5	2,5	2,3	2,7
Hidrocarburi aromatice	1,0	1,0	3,0	1,9	1,2	0,6	1,3	1,3	1,5	2,2	0,6	1,2	1,3	1,5	1,9	1,9
Cocs	0,4	2,2	8,2	4,0	0,8	1,6	0,7	4,4	6,2	6,0	28,1	3,8	3,0	3,0	5,4	4,9
i-Butan/*n*-Butan	0,1887	0,4336	0,1554	0,2584	0,2128	0,3153	0,2508	0,3228	0,2392	0,2129	0,5402	0,2623	0,2506	0,1775	0,2003	0,1535
i-Butenă/*n*-Butene	0,9756	0,8090	0,7969	0,7642	0,8384	0,8292	0,7400	0,6410	0,6695	0,8329	0,7671	0,7889	0,6997	0,6654	0,8051	0,7995
1-Butenă/2-Butenă	0,3479	0,3851	0,4634	0,5150	0,3952	0,3916	0,4933	0,5622	0,5889	0,4556	0,3631	0,4809	0,4666	0,5789	0,5181	0,4820

cracare catalitică conversia *n*-heptanului pe majoritatea catalizatorilor este de peste 80%, cu un minim la mordenitul de cupru de 63,1% și un maxim de 92,27% la mordenitul de Mg.

În aceste condiții, caracterizate prin conversii ridicate ale *n*-heptanului, maximumul pe curba de distribuție a produselor de reacție se situează la propenă. Cantitatea de propenă formată este cuprinsă între 45,8 și 80,8 moli/100 moli *n*-heptan reacționat și crește în ordinea Ni < H < Mg < Cu < K < Ag < < La < Co < Fe < Mn < Be < Ba.

Cantitatea de etenă formată este cuprinsă între 17,2 și 54,9 moli/100 moli *n*-heptan reacționat și în seria catalizatorilor studiați crește în ordinea Ni < Cu < K < Ag < Co < La < Fe < H < Mg < Be < < Ba < Mn.

Pe mordeniții cu conținut variabil de Mn, atît etena, cît și propena trec prin valori maxime la un grad de substituție a H cu Mn de 50%.

Raportul olefine : parafine C_2-C_3 este cuprins între 2 și 3.

Cantitatea de metan formată este relativ mică și variază între 17 și 26 moli/100 moli *n*-heptan reacționat; se formează însă proporții relativ mari de hidrogen.

Hidrocarburile C_4 se formează în cantități însemnate, ponderea principală avînd-o butenele.

Este interesant de semnalat că cu excepția catalizatorului NiM, pe care proporția de cocs formată este deosebit de mare, pe catalizatorii mordenitici studiați activitatea de aromatizare crește aproape în paralel cu conținutul de cocs măsurat pe catalizatori pentru primele 60 min de reacție. Maximele s-au determinat pe mordenitul de cupru, iar minimele pe forma H a mordenitului.

Activitatea în reacțiile de izomerizare, caracterizată prin raportul izobutan/*n*-butan și izobutenă/*n*-butene, este importantă și crește în ordinea Cu < H < Co < < Be < Fe < Mn < Ba < Ag < Mg < La < K < < Ni. În mai mică măsură se modifică raportul 1-butenă / 2-butenă, variațiile fiind cuprinse între 0,3479 pentru HM și 0,588 la mordenitul de fier.

Datele din tabelul 3, în care este prezentată modificarea cu temperatura a distribuției produselor de reacție, pe mordenitul schimbat ionic cu Mn în proporție de 50%, într-un interval larg de temperaturi cuprins între 575 și 725°C, la grade de conversie apropiate, obținute prin modificarea timpului de contact, arată că prin creșterea temperaturii nu se pot realiza schimbări majore în distribuție și, mai ales, nu se poate obține o inversare a raportului propenă: etenă.

Reducerea activității izomerizante a ca alizatorului prin creșterea tempera urii este controlată în principal termodinamic.

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA PE CATALIZATORUL MnM 50

Temperatura, °C	575	625	650	650*	680	700	725
Conversia, moli/mol	0,5917	0,7170	0,8994	0,6000	0,8012	0,8111	0,7664
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)						
Hidrogen	39,2	43,3	52,1	46,4	62,1	53,2	64,2
Metan	13,1	17,9	22,0	21,0	30,2	29,8	33,0
Etan	15,4	21,6	21,6	22,6	23,3	21,4	21,1
Etenă	30,8	38,9	54,9	46,1	53,6	59,1	65,6
Propan	40,9	31,5	32,2	25,6	23,7	22,1	18,3
Propenă	64,8	77,0	79,8	78,3	81,8	84,6	81,1
Butan	23,8	16,7	14,6	12,8	11,6	10,5	9,3
Butene	22,0	26,7	22,4	28,5	24,5	25,7	22,6
Butadienă	1,8	2,5	2,5	2,5	2,8	3,2	3,5
Hidrocarburi aromatice	2,3	1,5	1,3	0,9	1,3	1,1	1,0
Cocs	4,5	1,8	3,0	0,9	4,6	1,7	2,1
i-Butan	0,8456	0,3078	0,2506	0,1308	0,0904	0,0686	0,0369
n-Butan							
i-Butenă	0,8795	0,8735	0,7997	0,8762	0,8181	0,7335	0,6278
n-Butene							
1-Butenă	0,3666	0,3912	0,4666	0,4454	0,4498	0,4828	0,6157
2-Butenă							

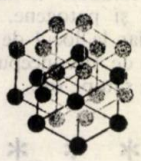
* Catalizator îmbătrînit prin tratamente termice, în prezența vaporilor de apă.

Concluzii

Modificarea formei H a mordeni ului sintetic în care raportul $SiO_2 : Al_2O_3$ a fost egal cu 80, cu cationi metalici, conduce la catalizatori activi în procesul de cracare cu vapori de apă a *n*-heptanului. Principalele procese care au loc sînt formarea de olefine și parafine inferioare prin reacții de cracare, reacții de aromatizare, izomerizări, dehidrogenări și condensări cu formare de cocs. Ponderea principală în produsele de reacție o au olefinele C_2-C_4, maximumul fiind situat la propenă.

Forma curbelor de distribuție a produselor de reacție s-a modificat în limite relativ înguste prin schimbarea temperaturii de reacție sau a naturii și proporției cationului cu care s-a efectuat schimbul ionic în forma H a mordenitului de bază.

Aceste rezultate confirmă [9] mecanismul diferit al procesului de piroliză a hidrocarburilor pe catalizatorii mordenitici cercetați, comparativ cu procesul omogen, și menținerea acestui mecanism la temperaturi relativ ridicate, de peste 700°C și, de asemenea, pe catalizatorii mordenitici îmbătrîniți prin tratamente termice, cu aer și abur.



Bibliografie

1. WEISZ, P. B., FRILETTE, V. J., MAATMAN, R. W., MOWER, E.B. J. Catal, **1**, 1962, p. 307.
2. CSICSERY, S. M., Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monogr. J. A. Rabo Ed., Washington, 1976.
3. POP, G., IVĂNUȘ, G., BOTEANU, S., TOMI, P., POP, E. Brevet S.U.A. nr. 4172816, 1979.
4. ROSINSKI, E. J., RUBIN, M. K., Brevet S.U.A. nr. 3832449, 1974.
5. CHANG, D. C., SILVESTRI, A. J., SMITH, R. L. Brevet S.U.A. nr. 3928483, 1975.
6. CHANG, D. G., LANG, W. H. Brevet S.U.A. nr. 3899544, 1975.
7. CHANG, D. C., LANG, W. H., SILVESTRI, A. J. Brevet S.U.A. 3894106, 1975.
8. WANG, I., CHEN, T. J., CHAO, K. J., TSAI, T. C., J. Catal., **60**, 1979, p. 140.
9. POP, G., PETRE, C., POP, E., TOMI P. Neftehimia, **19**, nr. 4, 1979, p. 587.
10. VÎNTU, V., IVĂNUȘ, G., POP, G., Rev. Chim., **29**, nr. 12, 1978, p. 1123.
11. BRECK, D. W., FLANIGEN, E. M., Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968.
12. NAMBA, S., IWASE, O., TAKAHASHI NI, YASHIMA T., HARA, N. J. Catal., **56**, 1979, p. 445.
13. GRAY, J. A., COBB, J. T. J. Catal, **36**, 1975, p. 125.

Intrat în redacție: 28. X. 1980.

recenzie

T. G. SPIRO şi W. M. STIGLIANI: Enviromental Issues in Chemical Perspective. **Probleme ale mediului înconjurător în perspectiva chimiei.** Ed. State University of New York Press, Albany, 1980, 374 pag.

Scopul cărţii, originală în modul de lansare al problematicii deosebit de actuale, constă în elucidarea unor aspecte privind sursele de poluare şi protecţia mediului înconjurător, examinînd ciclurile naturale pe care activitatea umană le dezorganizează.

Paralel cu argumentele „pro" şi „contra", aduse dezvoltării reactoarelor cu plutoniu, a industriei sprayurilor cu fluorocarbon, a detergenţilor, îngrăşămintelor, pesticidelor, medicamentelor şi a altor produse chimice, se evidenţiază echilibrele naturale care sînt periclitate de către acestea.

Întrucît problema mediului înconjurător nu poate fi abordată numai din punct de vedere al chimiei, în lucrare se pun în discuţie şi aspecte ale ecologiei, sociologiei, politologiei şi în special problema economiei de resurse.

Lucrarea este împărţită în 4 părţi: energie, atmosferă, hidrosferă, biosferă, însă, întrucît problemele mediului nu pot fi delimitate în categorii nete, pe tot cuprinsul cărţii se fac referiri comparative asupra acestora, subliniindu-se interdependenţa care există în realitate între ele.

În partea I-a „Energia", după ce se face o inventariere a resurselor de energie, se afirmă că fluxul neîntrerupt de energie solară ar fi suficient pentru a acoperi nevoile populaţiei globului şi se prognozează o situaţie sigură care se va atinge în timp, în funcţie de dezvoltarea tehnologiilor. Captarea energiei solare şi punerea ei în slujba omului, constituie în prezent, un obiectiv important pentru ştiinţă şi tehnologie dar este încă costisitoare comparativ cu exploatarea intensivă a energiei solare înmagazinată de-a lungul mileniilor în combustibilii fosili. Dezvoltarea civilizaţiei actuale este încă complet dependentă de combustibilii fosili şi în special de rezervele de petrol şi gaze naturale. Acest aspect este subliniat de către autori prin tabele comparative privitoare la consumurile de energie pe fluxuri de produse de mare importanţă pentru dezvoltarea unei economii naţionale şi prin analiza rezervelor şi a perspectivei acestora. Autorii prezintă analize comparative fundamentate ştiinţific, ale unor metode de obţinere a energiei din resurse energetice epuizabile şi neepuizabile şi subliniază deficienţele provocate din cauza poluării în fiecare caz. Paralel cu o analiză amplă a posibilităţilor de valorificare a energiei solare se tratează şi problema folosirii energiei nucleare în scopuri paşnice punîndu-se accentul cuvenit pe responsabilitatea mare în ceea ce priveşte protecţia oamenilor şi a mediului. Problema recuperării combustibililor nucleari în condiţii perfecte de protecţie şi depozitarea deşeurilor radioactive neutilizabile, cu timpi de înjumătăţire foarte mare, este încă nerezolvată. De aceea se subliniază avantajele prezentate de obţinerea energiei prin fuziunea nucleelor — proces nepoluant în comparaţie cu cel de fisiune.

Autorii consideră că în ecuaţia de bilanţ energetic se includ rezervele, cererile consumatorilor, consumul energetic, economia de energie şi se subliniază faptul că cu cît consumurile planificate de energie sînt mai scăzute, cu atît este mai mare flexibilitatea în posibilităţile de furnizare a energiei dintr-o varietate de resurse şi se creează timpul necesar pentru dezvoltarea tehnologiilor mai eficiente şi în special mai puţin poluante.

În partea II-a „Atmosfera", se arată că echilibrul atmosferic poate fi răsturnat atît pe plan global prin efectul „greenhouse" şi distrugerea ozonului stratosferic, cît şi pe plan local şi regional prin acumularea gazelor de combustie şi a produselor lor de oxidare. Se menţionează unele aspecte paradoxale, ca de exemplu: pe plan global, oxizii de azot catalizează distrugerea ozonului în stratosferă, dar pe plan local sînt responsabili de formarea ozonului în atmosfera urbană poluată; clorofluorocarbonul este nedăunător local dar are efecte negative pe plan global atît sub aspectul efectului „greenhouse", cît şi asupra distrugerii ozonului, etc.

În acest capitol se indică sursele de poluare ale atmosferei cu estimarea anuală a cantităţii de poluant şi timpul de retenţie în aer. Pe baze teoretice este analizată influenţa radiaţiilor solare, absorbţia acestora de către CO_2 şi H_2O, efectul determinat de concentrarea CO_2 în atmosferă asupra perspectivei climei, influenţa compuşilor de tip clorofluorocarbon asupra absorbţiei radiaţiilor, efectul de fotosinteză, etc.

Este analizată structura atmosferei şi capacitatea de absorbţie a radiaţiilor UV corelată cu frecvenţa îmbolnăvirilor de cancer în diferite zone ale globului.

Deosebit de interesantă este fundamentarea teoretică a chimismului ozonului, distribuţia acestuia în funcţie de altitudine, influenţa unor factori ca de exemplu NO_2, compuşii clorofluorocarbon asupra acestuia.

În partea III-a „Hidrosfera" se studiază natura şi nivelul activităţii biologice din apa rîurilor, lacurilor, mărilor şi oceanelor, care este influenţată de oxigenul dizolvat şi de prezenţa ionilor de hidrogen, ionilor metalici şi a anionilor de tip azotat, fosfat, carbonat, etc. Poluarea apelor este considerată ca o problemă de plasare neeconomică a resurselor. Reziduurile care sînt deversate în apele rîurilor, lacurilor, mărilor şi oceanelor pot cu uşurinţă copleşi capacităţile biologice ale acestora. Aceleaşi reziduuri, aplicate solului, care are un nivel de aerisire mult mai ridicat, ar putea mări productivitatea acestuia din punct de vedere biologic. Prezenţa în reziduuri a unor produse chimice toxice şi patogene, care trebuie îndepărtate chiar la locul de fabricaţie al acestora, face de neconceput deversarea acestora în ape sau pe sol.

Paralel cu o prezentare teoretică amplă a proprietăţilor apei determinate de structura acesteia şi a soluţiilor nepolare (clatraţi) şi polare, sînt analizate resursele de apă, duritatea şi metode de îndepărtare a acesteia, aciditatea şi cauzele care o provoacă, factorii care afectează producţia acvatică, descompunerea şi sedimentarea impurităţilor, distribuţia producţiei anuale de biomasă vegetală în mările şi oceanele lumii.

Se prezintă diferite tratamente de depoluare a apelor menajere, industriale şi de obţinere a apei potabile prin scheme deosebit de sugestive. Se subliniază poluarea ce apare în domeniul agricol determinată de produsele de la oxidarea amoniacului provenit din fertilizanţi şi a unor reziduuri animale.

Partea IV-a „Biosfera"", analizează producţia alimentară şi ciclul azotului în natură subliniindu-se necesitatea completării necesarului de azot prin utilizarea fertilizanţilor selectivi. Se subliniază necesitatea de investigare şi cunoaştere a efectelor determinate de către majoritatea chimicalelor asupra sănătăţii omului; este necesar să se cunoască mult mai mult despre chimicalele care provoacă cancerul cum sînt: mercurul, cadmiul, plumbul, grafitul, insecticidele, pesticidele, etc., care se acumulează în alimente (peşte, cereale etc). Deşi unele dintre substanţele chimice nu sînt toxice pentru om ca atare, ele pot deveni toxice prin acumulări în timp, datorită ciclurilor naturale şi în final se pot regăsi în hrană în doze deosebit de nocive. Sub aspectul toxicităţii sînt analizate şi vitaminele. Contaminarea, sursele şi cauzele sînt deosebit de interesant explicitate, fundamentate teoretic şi schematizate sugestiv.

Menţionăm faptul că volumul conţine un preţios index bibliografic în următoarele domenii: ecologic, al energiei, combustibili fosili şi nucleari, reacţii de fuziune şi fisiune, conservarea energiei, structura apei şi a soluţiilor apoase, procese de epurare şi depoluare a apei, nutriţie, producţia alimentară, insecticide şi efecte determinate de către acestea, chimicale toxice organice şi anorganice, boli de cancer etc.

Lucrarea cuprinde, pe capitole grupuri de probleme care ar fi de real folos profesorilor şi cercetătorilor din domeniul ecologiei şi domenii tangente cu acesta.

Lucrarea este editată într-o manieră deosebit de îngrijită, cu un conţinut de informaţii foarte bogat şi divers privind sursele de poluare de diferite structuri şi provenienţe, tratate la un nivel ştiinţific elevat dar totodată într-o manieră didactică. Sub aspectul conţinutului şi al modului de prezentare ştiinţific, cartea este utilă atît chimiştilor, energeticienilor şi biochimiştilor cît şi celor care se ocupă de protecţia mediului înconjurător, de depoluarea atmosferei şi a apei.

STELIANA CREŢU

* * *

RADU VLĂDEA
IONEL CIUCANU
MIHAIL BÎRZESCU

Hidrogenarea selectivă a uleiurilor vegetale

I. Testarea catalizatorilor

C.Z. 66.094.173:665.335.2

În lucrare sînt prezentate rezultatele testării unor catalizatori de hidrogenare selectivă a uleiurilor vegetale, în special a acelora care conțin acizi trienici (ulei de soia). Instalația și metodele de analiză permit aprecierea influenței parametrilor de lucru asupra procesului de hidrogenare, precum și aprecierea activității și selectivității catalizatorilor.

The results of the tests on some catalysts for the selective hydrogenation of vegetable oils, especially of those containing trienic acids (soybean oil) are presented. The plant and the analysis methods enable to estimate the influence of the operation parameters on the hydrogenation process and the activity and selectivity of the catalysts.

В работе представлены результаты испытания некоторых катализаторов селективного гидрирования растительных масел, прежде всего тех которые содержат триеновые кислоты (соевое масло). Установка и методы анализа позволяют оценивать влияние рабочих параметров на процесс гидрирования, а также активность и селективность катализаторов

Producția mondială de grăsimi și uleiuri este de circa 35 mil. t anual. Multe dintre uleiurile vegetale sînt hidrogenate pentru producerea de grăsimi semisolide sau solide care se prelucrează la margarină sau se utilizează ca atare. O hidrogenare parțială transformă uleiurile vegetale puțin stabile în uleiuri de salată mai stabile [1]. Anual se hidrogenează în lume peste 4 mil. t uleiuri, preponderent în scopuri alimentare.

Uleiurile utilizate ca materii prime sînt constituite din trigliceride ale acizilor grași saturați și nesaturați cu una, două sau mai multe duble legături. În tabelul 1 sînt redate distribuțiile acizilor grași în cîteva uleiuri (determinate prin cromatografie gaz-lichid) [2].

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA ACIZILOR GRAȘI ÎN ULEIURILE NEHIDROGENATE

Acid	Soia	In	Rapiță	Cocos *	Șofrănaș
$C_{16:0}$	11	6	3	13	6
$C_{18:0}$	4	4	1	3	2
$C_{18:1}$	23	19	11	41	77
$C_{18;2}$	54	15	13	39	15
$C_{18:3}$	8	56	8	—	—
$C_{22:1}$	—	—	53	—	—

* Conține cantități mici din alți acizi.

Dr. ing. RADU VLĂDEA, ing. IONEL CIUCANU și chim. MIHAIL BÎRZESCU, Institutul politehnic „Traian Vuia", Timișoara. Facultatea de tehnologie chimică.

Prin hidrogenarea uleiurilor în scopuri alimentare se urmărește obținerea unor uleiuri sau grăsimi cu calități organoleptice îmbunătățite și cu rezistență la păstrare. Procesul este numai parțial deoarece grăsimile complet hidrogenate se topesc departe de temperatura corpului uman și nu sînt aproape de loc asimilate în organism. S-a constatat că scăderea conținutului de acizi trienici ($C_{18:3}$) duce la îmbunătățirea aromei și gustului uleiului. Pe de altă parte creșterea conținutului de monoene sau diene izomerizate în timpul hidrogenării scade calitatea uleiului.

În cazul uleiurilor alimentare, ca și al celor tehnice se impune eliminarea exhaustivă a metalelor utilizate drept catalizatori. În prezent se utilizează sau sînt propuși catalizatori metalici dispersați în masa de ulei sau depuși pe suporturi inerte, sub formă de metale sau combinații ale acestora.

Hidrogenarea grăsimilor are, ca toate procesele catalitice eterogene, o natură complexă. Conform investigațiilor lui B a i l e y [3], în hidrogenarea trigliceridelor conținînd acid linolenic apar cîteva etape de reacție care sînt ilustrate prin mecanismul de reacție prezentat în următoarea schemă:

$$\text{linolenic} \xrightarrow{k_3} \text{linoleic} \xrightarrow{k_2} \text{oleic} \xrightarrow{k_1} \text{stearic}$$

Această schemă de mecanism permite aprecierea cineticii procesului de hidrogenare și a calității unui catalizator. Selectivitatea unui catalizator de hidrogenare a uleiurilor rezultă din raportul constantelor de viteză: $S_{32} = k_3/k_2$ și $S_{31} = k_3/k_1$ [4]. Calculul acestor valori care definesc calitatea catalizatorilor

este destul de laborios, ceea ce impune utilizarea unui calculator digital sau analogic [5].

Lucrarea prezentă se referă la rezultatele obținute în testarea unor catalizatori metalici (Ni sau Ni și Ag) depuși pe un suport inert cu suprafață specifică și volum al porilor bine precizate. Suportul nu trebuie să aibă un caracter acid care ar favoriza reacțiile de izomerizare. Depunerea metalelor s-a făcut prin impregnare, după o metodă din literatură [6] căreia i s-au adus unele modificări. Prin depunere rezultă oxizii metalelor care se reduc în curent de hidrogen. Tempera ura de reducere, durata și debitul de hidrogen au o influență deosebită asupra gradului de cristalizare a cristali elor. Pentru comparație s-a utilizat și un ca alizator oferit de firma Harshaw.

Partea experimentală

Pentru hidrogenări s-a utilizat o autoclavă din oțel inoxidabil, de 1 l, prevăzută cu agitare magnetică cu frecvență comandată electronic. În capacul autoclavei au existat ștuțuri de alimentare cu hidrogen, de luat probe, de vidare, manometru și teacă pentru termometru.

Analiza materiei prime și a produselor de hidrogenare s-a făcut prin determinarea indicelui de iod cu metoda Gengrinovici și prin cromatografie gaz-lichid. S-a utilizat un cromatograf Chromatron GCHF 18.3 prevăzut cu detector de ionizare în flacără; coloana, din oțel inoxidabil cu lungimea de 4 m și diametrul interior de 4 mm, a conținut Chromosorb W silanizat de 80—100 mesh pe care s-a depus dietilenglicolsuccinat 15%; temperatura de lucru a coloanei a fost 210°C, iar debitul de gaz purtător (N_2 purificat de urmele de oxigen și apă) de 60 ml/min.

S-au analizat esterii metilici ai acizilor grași obținuți prin tratarea uleiului cu o soluție metanolică de

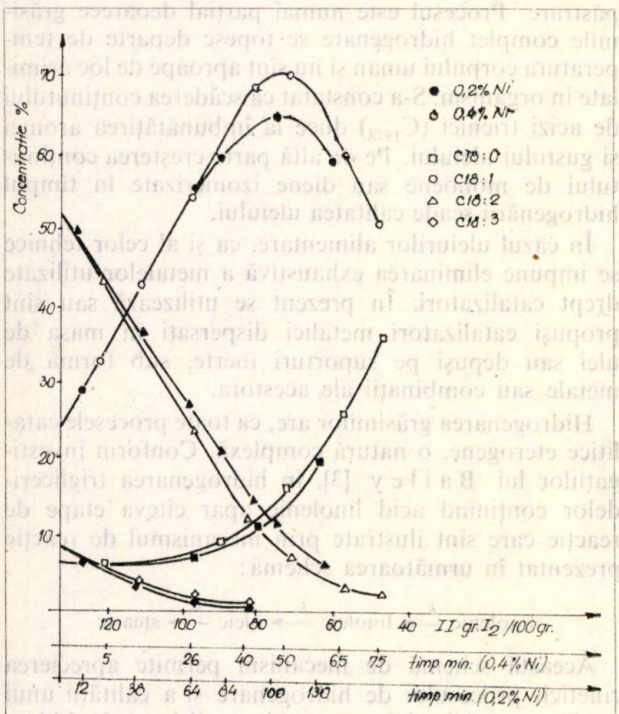


Fig. 1. Variația concentrației acizilor grași conținuți în uleiul de soia în timp, în funcție de concentrația de catalizator.

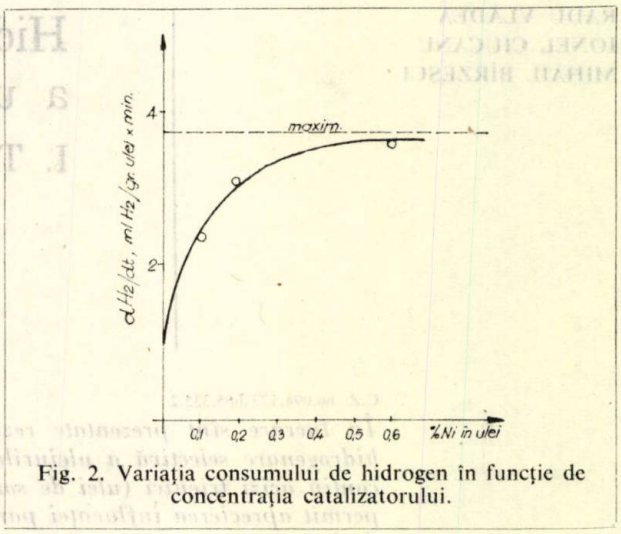


Fig. 2. Variația consumului de hidrogen în funcție de concentrația catalizatorului.

hidroxid de sodiu și esterificarea cu metanol în prezență de acid percloric [7]. Rezultă amestecul esterilor metilici ai acizilor prezenți în ulei, care poate fi analizat cromatografic ca atare.

Rezultate și discuții

Hidrogenarea uleiurilor vegetale este un proces eterogen, direct influențat de o serie de parametri: temperatură, presiune, viteză de agitare și, în primul rînd, de cantitatea și caracteristicile catalizatorului. Datele experimentale prezentate în lucrare se referă la hidrogenarea uleiului de soia.

În cazul catalizatorilor metalici depuși pe suport se recomandă alegerea unui suport care să asigure, după depunere, o suprafață specifică minimă de 150 m^2/g, corelată cu un diametru minim al porilor de 20—25 Å, impus de diametrul mediu al moleculelor de trigliceridă care este de 15 Å.

Concentrația catalizatorului (exprimată în % Ni față de masa de ulei) are o influență directă asupra vitezei de reacție pînă la o anumită limită, care în cazul studiat a fost de circa 1% Ni. Creșterea concentrației catalizatorului micșorează sensibil timpul de reacție (fig. 1); concomitent se remarcă o creștere a selectivității, în special a valorilor S_{31} (tabelul 2).

Concentrația optimă este specifică fiecărui tip de catalizator.

Tabelul 2

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚILOR CU CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI (PRESIUNEA 3 AT. ȘI TEMPERATURA 190°C)

Concentrația, % Ni	0,1	0,2	0,4
S_{32}	2	3,1	3,2
S_{31}	13	17	25

Aprecierea influenței catalizatorului asupra vitezei de reacție rezultă și din reprezentarea grafică a consumului de hidrogen (ml H_2/g ulei-minut) în funcție de concentrația catalizatorului. Curba rezultată tinde asimptotic spre o valoare maximă (fig. 2).

Variația temperaturii influențează procesul de transfer de masă atît prin modificarea viscozității uleiului

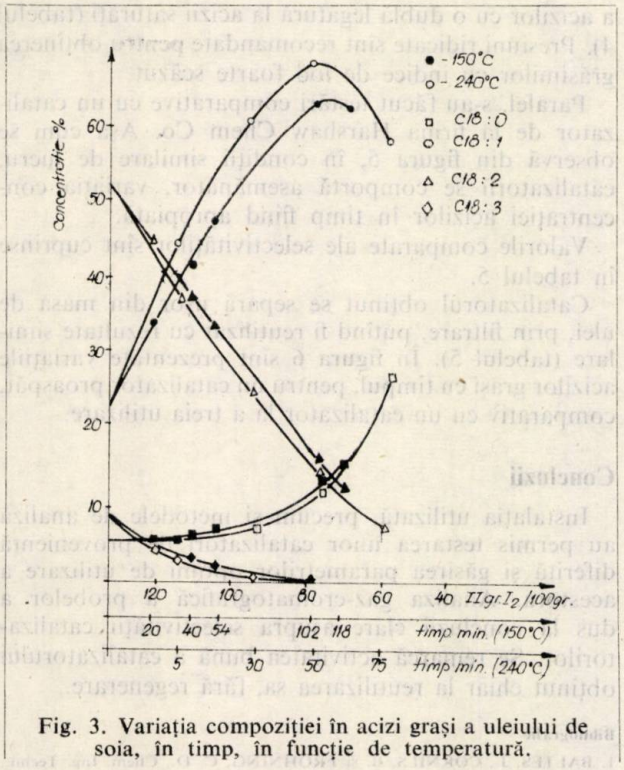


Fig. 3. Variația compoziției în acizi grași a uleiului de soia, în timp, în funcție de temperatură.

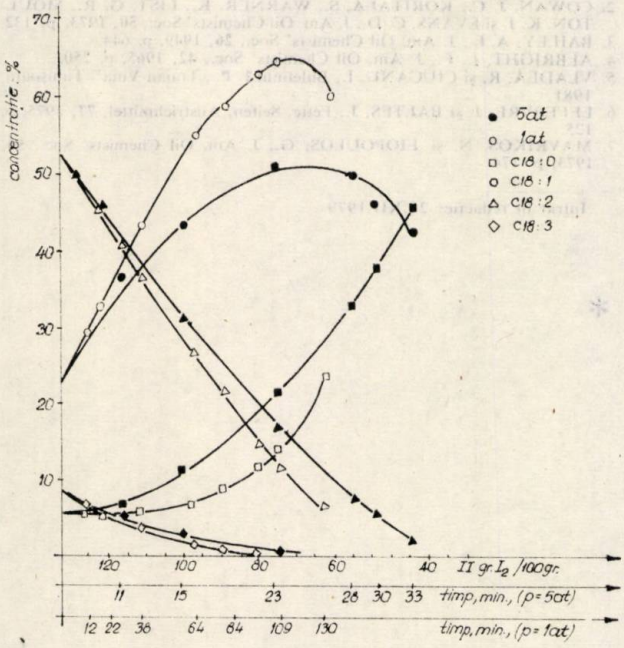


Fig. 4. Variația compoziției în acizi grași a uleiului de soia în timp, în funcție de presiune.

și implicit a vitezei de difuziune la limita zonei de reacție, cît și prin mărirea vitezei de reacție. Variația constantei de viteză k_3 cu temperatura este cuprinsă în tabelul 3. Creșterea temperaturii favorizează, în special, reacțiile de hidrogenare a acizilor cu trei, respectiv două duble legături, comparativ cu cei cu o dublă legătură; la creșterea temperaturii este posibilă obținerea unor concentrații maxime de acid oleic (fig. 3). Valorile selectivităților pentru diverse temperaturi, la presiune de 1 at și concentrația catalizatorului de 0,2% Ni sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚILOR ȘI A CONSTANTEI DE VITEZĂ k_3 CU TEMPERATURA (PRESIUNEA 1 AT ȘI CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI 0,2% Ni)

Temperatura, °C	150	190	240
S_{32}	2,7	3,6	3,8
S_{31}	20	25	35
k_3 (h^{-1})	3,15	4,16	7,14

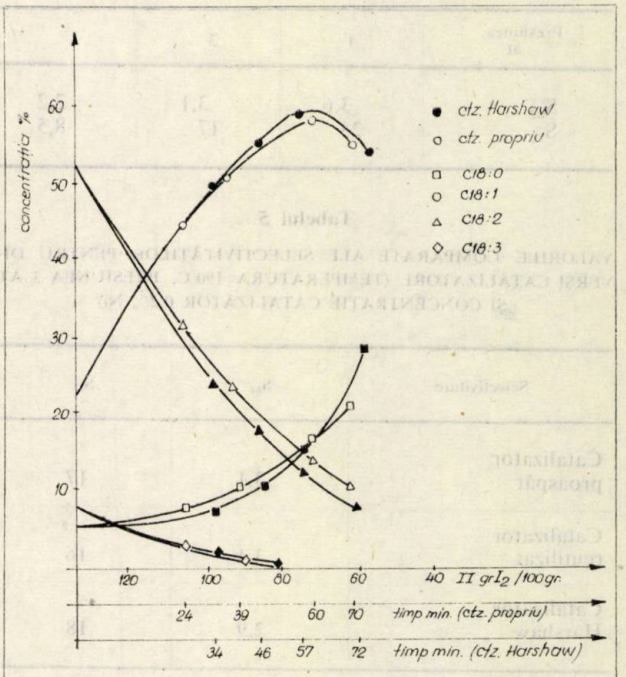


Fig. 5. Variația compoziției în acizi grași a uleiului de soia, în timp, cu un catalizator propriu și Harshaw.

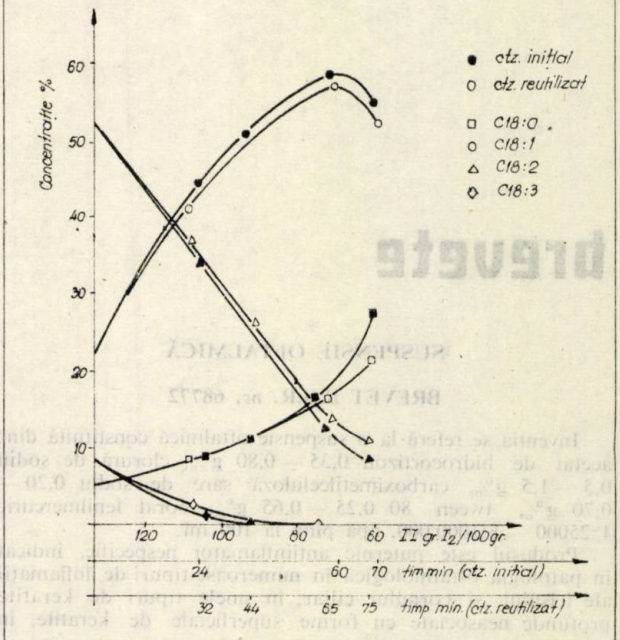


Fig. 6. Variația compoziției în acizi grași a uleiului de soia, în timp, cu un catalizator proaspăt și unul reutilizat.

Presiunea influențează viteza de reacție prin creșterea concentrației de hidrogen la suprafața catalizatorului. S-au făcut încercări la presiuni de 1 at, 3 at, 5 at. Creșterea presiunii conduce la scăderea timpului de hidrogenare (fig. 4). Se constată că la mărirea presiunii apare o scădere accentuată a selectivității determinată, în special, de creșterea vitezei reacției de hidrogenare a acizilor cu o dublă legătură la acizii saturați (tabelul 4). Presiuni ridicate sînt recomandate pentru obținerea grăsimilor cu indice de iod foarte scăzut.

Paralel, s-au făcut testări comparative cu un catalizator de la firma Harshaw Chem Co. Așa cum se observă din figura 5, în condiții similare de lucru, catalizatorii se comportă asemănător, variația concentrației acizilor în timp fiind apropiată.

Valorile comparate ale selectivităților sînt cuprinse în tabelul 5.

Catalizatorul obținut se separă ușor din masa de ulei, prin filtrare, putînd fi reutilizat cu rezultate similare (tabelul 5). În figura 6 sînt prezentate variațiile acizilor grași cu timpul, pentru un catalizator proaspăt, comparativ cu un catalizator la a treia utilizare.

Tabelul 4

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚILOR CU PRESIUNEA (TEMPERATURA 190°C ȘI CONCENTRAȚIA CATALIZATORULUI DE 0,2% Ni)

Presiunea, at	1	3	
S_{32}	3,6	3,1	2,2
S_{31}	25	17	8,5

Tabelul 5

VALORILE COMPARATE ALE SELECTIVITĂȚILOR PENTRU DIVERȘI CATALIZATORI (TEMPERATURA 190°C, PRESIUNEA 3 AT ȘI CONCENTRAȚIE CATALIZATOR 0,2% Ni)

Selectivitate	S_{32}	S_{31}
Catalizator proaspăt	3,1	17
Catalizator reutilizat	3,1	16
Catalizator Harshaw	2,9	18

Concluzii

Instalația utilizată, precum și metodele de analiză au permis testarea unor catalizatori de proveniență diferită și găsirea parametrilor optimi de utilizare a acestora. Analiza gaz-cromatografică a probelor a dus la concluzii clare asupra selectivității catalizatorilor. Se remarcă activitatea bună a catalizatorului obținut chiar la reutilizarea sa, fără regenerare.

Bibliografie

1. BALTES, J., CORNILS, B. și FROHNING, C. D., Chem. Ing. Techn., **47**, 1975, p. 522.
2. COWAN, J. C., KORITALA, S., WARNER, K., LIST, G. R., MOULTON, K. J. și EVANS, C. D., J. Am. Oil Chemists' Soc., **50**, 1973, p. 132.
3. BAILEY, A. E., J. Am. Oil Chemists' Soc., **26**, 1949, p. 644.
4. ALBRIGHT, L. F., J. Am. Oil Chemists' Soc., **42**, 1965, p. 250.
5. VLADEA, R. și CIUCANU, I., Buletinul I. P. „Traian Vuia" Timișoara, 1981.
6. LEFEBVRE, J. și BALTES, J., Fette, Seifen, Anstrichmittel, **77**, 1975, p. 125.
7. MAVRIKOS, N. și EIOPOULOS, G., J. Am. Oil Chemists' Soc., **50**, 1973, p. 174.

Intrat în redacție: 25.XII.1979

* * *

brevete

SUSPENSIE OFTALMICĂ

BREVET R.S.R. nr. 68772

Invenția se referă la o suspensie oftalmică constituită din: acetat de hidrocortizon 0,35 — 0,80 g%, clorură de sodiu 0,5 — 1,5 g%, carboximetilceluloză sare de sodiu 0,20 — 0,70 g%, tween 80 0,25 — 0,65 g%, borat fenilmercuric 1:25000 — 1:1000.000, apă pînă la 100 ml.

Produsul este puternic antiinflamator nespecific, indicat în patologia oftalmologică în numeroase tipuri de înflamații ale irisului și corpului ciliar, în unele tipuri de keratite profunde neasociate cu forme superficiale de keratite, în episclerite, în blefaroconjunctivite pe fond algeric cu lipsa elementului infecțios.

Invenția prezintă următoarele avanataje:

— are proprietăți autosterilizante, pe care și le păstrează pe toată durata tratamentului;

— este izotonic și izohidric cu lichidul lacrimal;

— asigură o omogenitate perfectă a contactului medicament-membrană.

Dosar nr. 84842
Data înregistrării: 18.02.1976
Data publicării: 01.10.1979
Int. Cl.[2]: A 61 K 9/10
Titular: Întreprinderea de medicamente „Biofarm", București

RADU VÎLCEANU
ANDRÁS VENCZEL

Săruri cuaternare de fosfoniu

II. Agenți bacteriostatici*

C.Z. 661.635.2:615.779

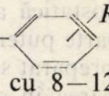
Se prezintă rezultatele testărilor acțiunii bacteriostatice ale unor noi săruri cuaternare de fosfoniu, cu lanț polietoxialchilic legat la atomul de fosfor. S-au tratat culturi de diverse bacterii patogene cu soluții diluate ale substanțelor supuse studiului și s-au efectuat spălări cu săpunuri ce conțineau mici adaosuri din aceste substanțe. O parte dintre substanțele noi sintetizate au o acțiune bacteriostatică foarte puternică, chiar și la diluții mari.

Tests have been performed on the bacteriostatic effects of some newly synthesized quaternary phosphonium salts with the polyethoxyalkylic chain bound to the phosphorus atom. The tests were carried out in vitro on bacterial cultures and by washings with soaps containing small amounts of the above compounds. The bacteriostatic activity of a series of the newly synthesized products is very powerful, even at advanced dilutions.

Излагаются результаты испытания бактериостатического действия некоторых четвертичных солей фосфония, имеющих полиэтоксиалкильную цепь у атома фосфора. Культуры различных патогенных бактерий обрабатывались разбавленными растворами изучаемых веществ и промывались мылами, содержавшими небольшие добавки этих же веществ. Часть вновь синтезированных веществ обладает очень сильным бактериостатическим действием даже при большом разбавлении.

S-au testat proprietățile bacteriostatice ale sărurilor cuaternare de fosfoniu sintetizate [1], avînd formula generală:

$$[(C_6H_5)_3P-(C_2H_4O)_n-R]^+ X^- \qquad (I)$$

în care R reprezintă un rest alchilic cu 4—18 atomi de carbon sau un rest cu formula  în care R' este un radical alchilic aciclic cu 8—12 atomi de carbon; X reprezintă un atom de clor sau brom, iar n este un număr întreg cuprins între 3 și 15.

S-au tratat culturi de diverse bacterii patogene și facultativ patogene (diferite tulpini de stafilococi și colibacili) cu soluții de 0,001—1% din substanțele preparate și s-au prepărat săpunuri cu acțiune bacteriostatică prin înglobarea în compoziții obișnuite de săpun de toaletă a unei mici cantități din aceste substanțe.

Sărurile cuaternare de fosfoniu cu structura (I) sînt substanțe stabile, cu o bună solubilitate în apă, fără miros propriu și cu acțiune bacteriostatică în concentrații mici. Își păstrează acțiunea bacteriostatică și în soluții saturate de săpun.

Înglobarea agentului bacteriostatic în masa de săpun nu prezintă nici o dificultate; se adaugă masei de săpun sub forma unei soluții concentrate (circa 40%) într-un monoeter de polietilenglicol avînd formula $RO-(C_2H_4O)_n-H$.

Combinațiile cu structura (I) prezintă o toxicitate redusă, de tipul DDT. În cazul combinației cu $R = C_4H_9$, $n = 3$ și $X = Cl$ de exemplu, testate pe șoareci albi, după tehnicile obișnuite, cu soluții de lucru obținute prin diluare cu ser fiziologic a soluțiilor concentrate de 40%, la concentrații de 33 mg/kg corp, șoarecii albi rămîn sănătoși și nu prezintă modificări patologice. Cu soluții de 40% s-au efectuat frotări ale tegumentelor. Nu s-au observat modificări datorate toxicității substanței. Combinațiile cu structură analoagă prezintă un grad similar de toxicitate.

Partea experimentală

1. *Testarea acțiunii bacteriostatice in vitro, pe culturi de bacterii*

Culturile de bacterii, pe geloză simplă sau pe sînge uman, cu un adaos de o picătură (0,05 ml) din soluția testată, s-au incubat 24 ore la 37°C, urmărindu-se inhibarea culturii în zona de acțiune a substanței. În funcție de diametrul zonei inhibate din cultură, se apreciază sensibilitatea tulpinii de bacterii față de agentul bacteriostatic. Sensibilitățile tulpinilor de bacterii s-au notat cu:

R — rezistent;
RR — relativ rezistent;
MS — moderat sensibil;
S — sensibil;
FS — foarte sensibil.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. 31, nr 11, 1980

Dr. ing. RADU VÎLCEANU și dr. ing. ANDRÁS VENCZEL, Centrul de chimie, Timișoara.

Tabelul 1

SENSIBILITATEA IN VITRO A CULTURILOR DE STAFILOCOC AURIU, TULPINA 30 LA SOLUȚII DE 8 g/l A PRODUSELOR SINTETIZATE

Produs*	F3BCl	F3BBr	F3LCl	F3ICl	F3ACl	F6ACl	F9ACl	F15ACl
Sensibilitate	FS	FS	S	FS	MS	RR	RR	S

* F3BCl: I; R = C_4H_9, $n = 3$, $X = Cl$ — F3ACl: I; R = $C_{16}H_{33}$, $n = 3$, $X = Cl$
F3BBr: I; R = C_4H_9, $n = 3$, $X = Br$ — F6ACl: I; R = $C_{16}H_{33}$, $n = 6$, $X = Cl$
F3LCl: I; R = $C_{12}H_5$, $n = 3$, $X = Cl$ — F9ACl: I; R = $C_{16}H_{33}$, $n = 9$, $X = Cl$
F3ICl: I; R = C_8H_4—C_8H_{17}, $n = 3$, $X = Cl$ — F15ACl: I; R = $C_{16}H_{33}$, $n = 15$, $X = Cl$

Rezultatele testărilor sînt prezentate în tabelele 1, 2 și 3.

Tabelul 2

SENSIBILITATEA IN VITRIO A CULTURILOR DE STAFILOCOC AURIU LA F3LC

Denumirea tulpinii	Sensibilitatea la diluții de (în μg/ml)							
	7600	3800	1900	950	475	237	118	59
32	RR							
232	R							
231	S							
222	FS	S	MS	MS	RR			
227	FS	FS	FS	FS	S	S	S	MS

Tabelul 3

SENSIBILITATEA UNOR CULTURI DE BACTERII LA SOLUȚII DE DIFERITE CONCENTRAȚII ALE F3BCl.

Concentrația soluției F3BCl, μg/ml	Sensibilitatea culturilor de:					
	A			B		
	Stafilococ Gătaia	Stafilococ „vechi"	Bacil coli 055B5	Stafilococ Gătaia	Stafilococ „vechi"	Bacil coli 055B5
8000	FS	FS	MS	S	FS	MS
4000	FS	FS	MS	S	S	RR
2000	S	FS	RR	S	S	RR
1000	MS	S	R	S	MS	RR
500	MS	MS		MS	MS	R
250	MS	MS		MS	RR	
125	MS	RR		MS	RR	
62	RR	RR		RR	R	
31	RR	R		R		

A — culturi pe geloză simplă; *B* — culturi pe sînge uman.

2. *Testarea acțiunii bacteriostatice prin spălări cu săpunuri ce conțin săruri cuaternare de fosfoniu cu structura (I)* [2]

a. Exemplul 1

Într-un săpun de toaletă, obținut după metodologia obișnuită, în faza de pelisare se introduce, împreună cu colorant și parfum, 1% față de masa săpunului $[(C_6H_5)_3P—(C_2H_4O)_3—C_4H_9]^+ Cl^-$ sub formă de soluție 40% în alcool butilic etoxilat cu 3 moli oxid de etilenă. După omogenizare, săpunul trece prin fazele de pilotare și ștanțare.

Săpunul obținut în forma în care se vinde în comerț s-a supus testării acțiunii sale dezinfectante. Testele s-au făcut conform indicațiilor metodologice cu privire la efectuarea examenelor microbiologice la controlul sanitar al unităților alimentare, cuprinse în adresa nr. IX. C2/342/1973 din Buletinul Ministerului Sănătății nr. 7/1973.

Spălarea a prezentat un bun efect dezinfectant. La concentrații mai mici decît 1% efectul agentului bacteriostatic scade, iar la concentrații mai mari decît 5% dăunează calității săpunului (miros).

b. Exemplul 2

În modul prezentat în exemplul 1 s-a preparat săpun de toaletă cu conținut de 1,5% față de masa săpunului $[(C_6H_5)_3P—(C_2H_4O)_3—C_{12}H_{25}]^+ Cl^-$ și s-a efectuat, conform exemplului 1, testarea acțiunii dezinfectante a săpunului obținut.

S-au obținut aceleași rezultate ca la exemplul 1.

Aceleași rezultate se obțin și în cazul cînd în masa săpunului în loc de 1,5% $[(C_6H_5)_3P—(C_2H_4O)_3—C_{12}H_{25}]^+ Cl^-$ se introduc 1,5% $[(C_6H_5)_3P—(C_2H_4O)_{15}—C_{16}H_{33}]^+ Br^-$ sau 1,5% $[(C_6H_5)_3P—(C_2H_5O)_3—C_6H_4—C_8H_{17}]^+ Cl^-$.

Concluzii

1. S-au testat proprietățile bacteriostatice ale sărurilor cuaternare de fosfoniu cu lanț polietoxialchilic legat la atomul de fosfor, tratînd culturi de diverse bacterii patogene și facultativ patogene cu soluții de 0,001—1% din substanțele supuse studiului. Acțiunea bacteriostatică a unei serii din produsele sintetizate este foarte puternică, chiar la diluții mari.

2. S-au preparat săpunuri cu acțiune bacteriostatică prin înglobarea în compoziții obișnuite de săpun de toaletă a unei mici cantități de agent bacteriostatic (I).

3. Sărurile cuaternare de fosfoniu cu structura (I) se înglobează bine în săpunul obișnuit de toaletă fără a produce vreo deteriorare a calității săpunului (alterarea mirosului sau a culorii, alterarea aspectului, micșorarea capacității de spălare).

4. Sărurile cuaternare de fosfoniu cu structura (I) își păstrează activitatea bacteriostatică în săpun și produc, în concentrații mici, un efect bacteriostatic pronunțat la spălare cu acest săpun.

5. Sărurile cuaternare de fosfoniu cu structura (I) pot fi înglobate în masa de săpun în forma unei soluții concentrate într-un produs etoxilat, așa cum rezultă din sinteză, produsul etoxilat avînd o influență pozitivă asupra calităților săpunului, iar folosirea soluției fără o izolare prealabilă a sării cuaternare de fosfoniu reduce considerabil costul adaosului bacteriostatic.

Bibliografie

1. VÎLCEANU, R. și VENCZEL, A., Brevet R.S.R., 57360, 1973.
2. VÎLCEANU, R., VENCZEL, A. și SCHMIDT, W., Brevet R.S.R., 65386, 1975.

Intrat în redacție: 23.V.1980

* * *

IOAN SĂNDULESCU
DAN ANTOHI

Modelarea și optimizarea experimentală a reacției de izomerizare a 1-butenei pe catalizatori de alumosilice

C.Z. 665.656.2

Se prezintă rezultatele obținute privind modelarea izomerizării 1-butenei prin utilizarea unui plan experimental factorial 2^n. Se face o interpretare statistică a datelor experimentale. Se prezintă unele considerații asupra cineticii și mecanismului reacției de izomerizare a 1-butenei printr-o rețea triunghiulară.

The results regarding the optimization of 1-butene isomerization obtained by using a 2^n factorial scheme are presented. The experimental data have been subjected to a statistical treatment. Some considerations on the kinetics and on the mechanism of the isomerization reaction of 1-butene are presented by using a triangular network.

Описываются результаты моделирования изомеризации бутена-1 с применением факториального 2^n экспериментального плана. Дается статистическая интерпретация экспериментальных данных. Приводится оценка кинетики и механизма реакции изомеризации бутена-1 с помощью треугольной сети.

Izomerizarea 1-butenei, deși o reacție aparent simplă, este studiată atît din punct de vedere fundamental, pentru stabilirea mecanismului și corelării datelor cinetice cu proprietățile acide ale catalizatorilor [1—9] cît și din punct de vedere aplicativ [10—11]. La prelucrarea fracțiunii C_4, este mult mai ușor să se separe izobutena de 2-butenă decît de 1-butenă. Din acest motiv se recurge la izomerizarea 1-butenei la 2-butenă cu separarea ulterioară a acesteia din urmă de izobutenă.

Prezenta lucrare își propune un studiu de modelare (și optimizare) a reacției de izomerizare catalitică a 1-butenei la 2-butenă. Drept catalizator s-a utilizat alumosilicea cu conținut sub 30% SiO_2, în scopul evitării reacțiilor secundare de cracare, deși din datele de literatură [12—13] reiese că la temperaturi de reacție scăzute nu s-au pus în evidență produse de cracare ale *n*-butenelor, chiar pe catalizatori cu conținut pînă la 85% SiO_2.

În urma executării în timp a unui număr de analize ale produselor în condiții staționare de reacție s-au luat în considerare următorii parametri ai procesului:

y_1 — conținutul procentual de 2-butenă în produse de reacție după un timp specificat de la începerea experienței;

y_2 — coeficientul de timp al parametrului y_1. Parametrul y_2 exprimă astfel în mod global sensul și mărimea variației în timp a conversiei, fiind deci o măsură a vitezei de dezactivare a catalizatorului;

y_3 — raportul molar *cis*/*trans* al 2-butenei formate, determinat după un timp specificat de la începutul reacției. Acest parametru este o măsură directă a selectivității reacției care poate da indicații cu privire la cinetica procesului;

y_4 — coeficientul de timp al parametrului y_3. Acest parametru măsoară sensul și mărimea variației în timp a stereoselectivității.

Setul de parametri astfel ales, nu poate descrie în mod exhaustiv reacția considerată. Totuși se poate aprecia că el furnizează un maxim de informații accesibile prin analiza produselor de reacție. Obiectivele propuse pentru modelarea reacției de izomerizare a 1-butenei la 2-butenă au fost:

a. Obținerea unei conversii maxime a 1-butenei. Este evident că limita superioară a valorilor parametrului y_1 este valoarea conversiei la echilibru termodinamic. Din punct de vedere cinetic o apropiere mare de echilibru se obține greu peste o anumită limită a conversiei la care viteza reacției inverse devine comparabilă cu cea a reacției directe.

b. Determinarea condițiilor de viață maximă a catalizatorului. Din datele de literatură se ajunge la concluzia că dezactivarea în timp a catalizatorului este determinată de adsorbție ireversibilă fie a 2-butenei formate [5], fie a unor oligomeri ai butenei pe centrii acizi mai activi [14].

c. Evidențierea unor corelații susceptibile de interpretări teoretice privind natura centrilor activi și mecanismul reacției.

Acestea pot fi obținute din valorile parametrului y_3 pe baza constantelor de selectivitate. De asemenea, parametrul y_4 poate furniza unele date privind sensul modificării în timp a cineticii reacției.

Dr. chim. IOAN SĂNDULESCU și chim. DAN ANTOHI, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.

Factorii determinanți ai procesului

Din multitudinea de mărimi ce ar putea caracteriza procesul s-au selectat patru factori controlabili, univoci, direcți, compatibili și liniar independenți:

Z_1 — compoziția catalizatorului, % SiO_2;

Z_2 — temperatura de activare a catalizatorului, °C;

Z_3 — temperatura de reacție, °C;

Z_4 — debitul specific de reactant, l gaz/h g catalizator.

Compoziția alumosilicei (factor Z_1) determină ansamblul proprietăților acide ale catalizatorului [8, 12, 14].

Temperatura de calcinare a catalizatorului, factor Z_2, are o influență asupra numărului și tăriei centrilor activi, dar mai ales asupra ponderii centrilor protonici în raport cu cei neprotonici. Se consideră că izomerizarea 1-butenei este mai rapidă pe centrii acizi slabi probabil de tip Lewis [7, 8, 15].

Temperatura de calcinare are un efect și asupra texturii catalizatorului, în general creșterea temperaturii de activare conducînd la scăderea ariei specifice [16, 17].

Creșterea temperaturii de reacție, factorul Z_3 va fi de așteptat să favorizeze conversia mărind viteza de reacție. Însă din modelul termodinamic al procesului reiese că, conversia la echilibru scade cu temperatura. Creșterea temperaturii de reacție va avea un dublu efect și anume pe de o parte mărirea conversiei, condiționat cinetic, iar pe de altă parte micșorarea conversiei maxime posibile din considerente termodinamice.

Debitul specific de reactant, factorul Z_4, va influența conversia prin proprietatea sa inversă cu timpul de contact.

Deși setul de factori nu poate fi socotit complet, el cuprinde atît mărimi caracteristice catalizatorului, cît și reacției, mărimi despre care în mod uzual se consideră că ar influența hotărîtor un asemenea sistem.

Partea experimentală

Catalizatorii s-au preparat prin coprecipitare din amestecuri de soluții apoase de clorură de aluminiu și acid silicic, de concentrații determinate, la *p*H-ul de viraj al roșului de metil. Gelurile au fost uscate în curent de aer, încălzite la 350°C pentru eliminarea clorurii de amoniu. Au fost apoi prelucrate, aduse la granulația 1,0—1,5 mm și calcinate timp de 4 ore la temperatura nominală. Variațiile de temperatură la calcinare nu au depășit ±10°C.

Reacția de izomerizare a 1-butenei s-a realizat într-un reactor dinamic tubular, în regim izoterm, cu un gram catalizator.

Temperatura în zona de reacție s-a măsurat cu termometru cu mercur, variațiile observate fiind sub 0,5°C.

Materia primă 1-butene de puritate 95,5% a fost obținută în laborator prin deshidratarea 1-butanolului pe alumină bazică.

Analiza gazelor s-a realizat cromatografic.

Selectarea domeniului de lucru

Pornind de la obiectivele propuse s-a ales un plan experimental factorial cu două nivele (2^4) care să furnizeze date asupra înclinării suprafețelor de răspuns și să constituie eventual nucleul unui plan compus.

În cazul unui experiment factorial, delimitarea domeniului de lucru presupune selectarea valorilor nivelului de bază Z_i^0, precum și a intervalelor de variație ΔZ_i pentru toți factorii.

În cazul de față pentru studiul experimental al procesului de izomerizare a 1-butenei pe catalizatori de alumosilice au fost luate în considerare următoarele date:

a) Factorul Z_1 — conținutul în % SiO_2

$Z_1^0 = 18\%$ $\Delta Z_1 = 4\%$

S-au ales aceste valori pe baza datelor de literatură menționate anterior și a unor teste preliminare cu catalizatori de alumosilice de conținut diferit în SiO_2.

b) Factorul Z_2 — temperatura de activare a catalizatorului

$Z_2^0 = 650°$ $\Delta Z_2 = 100$

Datele de literatură indică [17] pentru alumosilice activitate izomerizantă maximă la valori ale temperaturii de calcinare de 550°C.

c) Factorul Z_3 — temperatura de reacție

$Z_3^0 = 200°C$ $\Delta Z_3 = 25°C$

Din modelul termodinamic al procesului rezultă următoarele valori ale conversiei de echilibru:

Temperatura, °C	160	180	200	220	240
Conv. echil., %	91,02	90,03	89,53	88,78	87,78

Din teste preliminare cu catalizatorul cu 20% SiO_2 a rezultat posibilitatea obținerii de conversii de peste 80% la temperatura de 200°C.

d) Factorul Z_4 — debitul specific de reactant

$Z_4^0 = 1$ l/h g $\Delta Z_4 = 0{,}3$ l/h

ceea ce ar corespunde la viteze volumare de 619 h^{-1} și respectiv 186 h^{-1}.

Aceste valori s-au ales pornind de la vitezele volumare uzual folosite în reactoarele integrale, cît și din datele de conversie obținute din teste preliminare de variație a vitezei volumare.

Interpretarea statistică a datelor experimentale

Așa cum s-a arătat, în scopul găsirii unui model al procesului de izomerizare a 1-butenei pe alumosilice, s-a preconizat utilizarea unui plan experimental factorial complet 2^4.

În afară de cele 16 experiențe aferente planului factorial 2^4, s-a efectuat o serie de 6 teste la centrul planului (0, 0, 0, 0) pe baza cărora să se poată estima „zgomotul de fond" al erorilor care afectează experimentul.

În urma efectuării celor 16+6 experiențe s-au obținut pentru fiecare din ele, un număr de cinci perechi de valori ale mărimilor, % butenă 2 și 100 *cis*/*trans* pe un interval de timp de 100 min.

Dat fiindcă variația celor două mărimi pe intervalul de timp considerat s-a dovedit a fi în toate experiențele

aproape de liniaritate, s-a aplicat o metodă de prelucrare a valorilor obținute prin ajustare liniară în sensul celor mai mici pătrate.

S-au calculat astfel dreptele de regresie:

$$\% \text{ 2-but } (t) = a + ty_2 \quad (1)$$

$$400 \; cis/trans \; (t) = b + ty_4 \quad (2)$$

În acest mod s-au definit univoc parametrii y_2 și y_4 în concordanță cu semnificația lor.

Parametrii y_1 și y_3 au fost definiți ca mărimi independente prin valorile funcțiilor (1) și respectiv (2) la mijlocul intervalului de timp considerat, $t = 7/6$ ore

$$y_1 = a + 7y_2/6 \quad (3)$$

$$y_3 = b + 7y_4/6 \quad (4)$$

Datele obținute prin relațiile (1)—(4) sînt date în tabelul 1.

Verificarea consistenței statistice a ipotezei de liniaritate a fost efectuată pe baza comparării coeficienților de corelație liniară r cu valorile critice $r_3^{0,9} = 0{,}805$ și $r_3^{0,99} = 0{,}991$ [18].

După cum rezultă din valorile din tabelul 1 corelațiile liniare sînt verificate la probabilități cuprinse între 0,9 și 0,99.

Pe baza materialului statistic din tabelul 1 s-au calculat coeficienții de regresie b_j prin relația:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{Nj} x_i y_i \quad (5)$$

Pentru testarea semnificației coeficienților de regresie s-a utilizat abaterea medie pătratică de reproductibilitate $s_{\bar{y}}^2$, calculată pentru fiecare parametru pe baza experiențelor suplimentare de la centrul planului, prin formula:

$$s_{\bar{y}}^2 = \frac{1}{N_0 - 1} \sum_{i=1}^{N_0} (y_i^0 - y^0)^2 \quad (6)$$

unde $N_0 = 6$ este numărul experiențelor suplimentare.

Astfel, în ipoteza unei distribuții Student a erorii normalizate a coeficienților $\Delta b/s_b$ se pot estima intervalele de încredere ale coeficienților pentru o probabilitate P, prin:

$$\Delta b = s_b \; t_{N_0-1}^P = t_{N_0-1}^P \; s_y/N \quad (7)$$

unde: $t_{N_0-1}^P$, este valoarea criteriului Student pentru $N_0 - 1$ grade de libertate. Pentru probabilitatea de 0,975, $t_5^{0,975} = 2{,}571$ [19].

Atunci cînd un coeficient b este mai mic în modul decît intervalul său de încredere Δb, dat de relația (7) el poate fi considerat nesemnificativ și prin urmare neglijat în calculele ulterioare. În tabelul 2 au fost trecuți coeficienți b calculați pentru cele 4 funcții de regresie corespunzătoare celor patru parametri ai procesului, cei nesemnificativi fiind dați în paranteze. După eliminarea coeficienților nesemnificativi modelul va fi descris de ecuațiile de regresie:

$$\hat{y}_1 = 79{,}7 + 2{,}6x_1 + 3{,}7x_3 - 2{,}0x_1x_3 + 1{,}1x_3x_4 - 1{,}6x_1x_2x_3 \quad (8a)$$

$$\hat{y}_2 = -0{,}7 - 0{,}8x_1 + 1{,}2x_3 - 1{,}2x_4 - 0{,}8x_1x_3 + 0{,}4x_1x_4 + 0{,}5x_3x_4 - 0{,}4x_1x_3x_4 \quad (8b)$$

$$\hat{y}_3 = 83 - 7x_1 - 17x_3 + 5x_1x_3 + 6x_1x_3 \quad (8c)$$

$$\hat{y}_4 = 8 - 2x_1 + 2x_2 - 2x_3 + x_4 \quad (8d)$$

Pentru testarea adecvanței acestor ecuații se recurge la compararea abaterii pătratice reziduale:

$$s_{rez}^2 = \frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (9)$$

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR

Nr.	Cod	y_1	y_2	r_{12}	y_3	y_4	r_{34}
1	+ + + +	84,3	−0,27	0,89	68,9	8,4	0,98
2	− + + +	83,8	−1,62	0,99	71,6	14,7	0,99
3	+ − + +	84,9	0,45	0,87	62,4	2,3	0,91
4	− − + +	84,6	0,48	0,87	67,5	0,2	0,93
5	+ + − +	80,0	−2,22	0,97	97,6	9,5	0,99
6	− + − +	71,4	−5,13	0,99	121	17,5	0,99
7	+ − − +	80,9	−0,81	0,96	91,0	7,5	0,85
8	− − − +	67,2	−6,42	0,98	116	11,8	0,89
9	+ + + −	83,3	0,77	0,92	63,7	5,2	0,92
10	− + + −	79,4	1,89	0,96	68,4	7,4	0,99
11	+ − + −	83,2	1,20	0,92	62,7	2,6	0,92
12	− − + −	83,5	1,26	0,97	64,1	1,7	0,85
13	+ + − −	79,5	0,90	0,94	93,2	3,8	0,85
14	− + − −	71,5	−0,78	0,82	115	12,8	0,83
15	+ − − −	82,0	1,20	0,98	75,5	5,6	0,91
16	− − − −	75,4	−2,01	0,98	98,9	9,2	0,97
17	0 0 0 0	84,9	0,90	0,97	70,9	3,85	0,95
18	0 0 0 0	83,9	0,45	0,85	64,8	1,73	0,99
19	0 0 0 0	84,1	0,56	0,88	66,3	2,25	0,93
20	0 0 0 0	84,2	0,60	0,89	66,8	2,43	0,93
21	0 0 0 0	85,0	0,93	0,98	71,3	3,98	0,91
22	0 0 0 0	84,5	0,72	0,92	68,4	2,98	0,98

unde:

k este numărul coeficienților ecuației de regresie, cu abaterea pătratică de reproductibilitate s_y^2.

Tabelul 2

COEFICIENȚII ECUAȚIILOR DE REGRESIE

	y_1	y_2	y_3	y_4
b_0	79,68	−0,69	83,5	7,5
b_1	2,59	0,85	−6,7	−1,9
b_2	(−0,54)	(−0,11)	(3,0)	2,4
b_3	3,69	1,21	−17,4	−2,2
b_4	(0,04)	−1,25	(3,4)	1,5
b_{12}	(0,04	(−0,24)	(0,2)	(−1,3)
b_{13}	−2,03	−0,83	4,9	(1,2)
b_{14}	(0,33)	0,38	(−0,3)	(−0,2)
b_{23}	(−0,13)	(−0,21)	(−1,8)	(1,2)
b_{24}	(0,6)	(−0,25)	(−1,0)	(1,1)
b_{34}	1,06	0,49	(−1,9)	(−0,4)
b_{123}	(0,51)	(0,28)	(−0,3)	(−0,2)
b_{124}	(−0,66)	(0,08)	(0,3)	(−0,2)
b_{134}	−1,64	−0,40	5,9	(−0,2)
b_{234}	(−0,44)	(−0,12)	(1,7)	(0,4)
b_{1234}	(0,16)	(0,23)	(0,4)	(−0,4)
s_y^2	1,19	0,22	38,7	4,7
Δb	0,7	0,3	4,0	1,4

Pentru a se putea spune dacă ecuațiile (8) sînt adecvate, deci nu constituie surse de erori sistematice, trebuie demonstrat că s_{rez}^2 și s_y^2 estimează una și aceeași dispersie, a cărei sursă sînt erorile normal distribuite. Dacă aceasta este adevărat atunci:

$$s_{rez}^2/s_y^2 \leqslant F_{N-k/N_0-1}^P$$

unde F_{N-k/N_0-1}^P, este criteriul Fescher: $F_{8/5}^{0,975} = 6,76$; $F_{10/5}^{0,975} = 6,62$.

Din datele calculate, prezentate în tabelul 3 rezultă că toate cele 4 ecuații de regresie (8) sînt adecvate și modelul definit de ele este consistent din punct de vedere statistic.

Discuția modelului empiric — posibilități de optimizare

Modelul empiric descris de ecuațiile (8) s-a dovedit a fi adecvat din punct de vedere statistic și deci descrie corect procesul pe domeniul studiat. S-a realizat astfel modelarea experimentală a reacției considerate.

Optimizarea procesului presupune în primul rînd încercarea de a găsi prin calcul un maxim al parametrului y_1, reprezentînd un punct de conversie maximă.

Se observă însă că funcția (8 a) nu admite puncte staționare pe domeniul care interesează, derivatele parțiale, $\partial\hat{y}_1/\partial x_3$ și $\partial\hat{y}_1/\partial x_4$ anulîndu-se simultan doar la infinit. Nu este deci posibilă calcularea directă a unui optim al conversiei. Acest lucru nu este de natură să surprindă. Deși ecuația (8 a) s-a dovedit adecvată, validarea ei statistică se referă strict la domeniul de lucru. Ar fi posibil ca optimul căutat să se afle în afara domeniului de lucru. Pe de altă parte din compararea termenului liber $b_0 = 79,7$ cu media obținută la centrul planului $\bar{y}_1^0 = 84,5$, valori ce ar trebui să estimeze una și aceeași mărime, reiese că din moment ce abaterea nu poate fi considerată întîmplătoare, dată fiind lărgimea redusă a intervalului de încredere $\Delta b_0 = 0,7$, coeficienții b_{jj} ai termenilor pătratici x_j^2 ce nu au putut fi calculați pe baza planului 2^4, și care în acest caz apare confundați cu termenul liber b_0, sînt semnificativi și este necesară considerarea lor.

Deși din punct de vedere al posibilității de optimizare s-a obținut numai direcționarea procesului, experimentul a furnizat rezultate interesante privind cinetica reacției de izomerizare a 1-butenei pe catalizatori de alumosilice. Este interesant de urmărit pe baza tabelului 2 care este mărimea efectelor factorului z_i asupra parametrilor y_i.

Se observă, în primul rînd că efectele cele mai puternice, semnificative pentru toți parametrii, le au factorii z_1 și z_3 respectiv conținutul de SiO_2 al catalizatorului și temperatura de reacție.

Faptul că creșterea conținutului de SiO_2 influențează pozitiv activitatea și durata activității catalizatorului

Tabelul 3

CALCULUL ABATERII PĂTRATICE REZIDUALE

Nr.	y_1	$\hat{y}_1$	y_2	$\hat{y}_2$	y_3	$\hat{y}_3$	y_4	$\hat{y}_4$
1	84,3	83,3	−0,3	−0,2	68,9	70,3	8,4	7,3
2	83,8	85,5	−1,6	−0,2	71,6	62,0	14,7	11,1
3	84,9	83,3	0,5	−0,2	62,4	70,3	2,3	2,5
4	84,6	85,5	0,5	−0,2	67,5	62,0	0,2	6,3
5	80,0	81,2	−2,2	−1,2	97,6	83,5	9,4	11,7
6	76,4	68,7	−5,1	−6,1	120	118	17,5	15,5
7	80,9	81,2	−0,8	−1,2	91,0	83,5	7,5	6,9
8	67,2	68,7	−6,4	−6,1	116	118	11,8	10,7
9	83,3	84,5	0,8	1,3	63,7	58,6	5,2	4,3
10	79,4	80,1	1,9	1,2	68,4	73,8	7,4	8,1
11	83,2	84,5	1,2	1,3	62,7	58,6	2,6	−0,5
12	83,5	80,1	1,3	1,2	64,1	64,1	73,8	3,3
13	79,5	80,0	0,9	0,7	93,2	95,2	3,8	8,7
14	71,5	74,1	−0,8	−1,1	115	107	12,8	12,5
15	82,0	80,0	1,2	0,7	75,5	95,2	5,6	3,9
16	75,4	74,1	−2,0	−1,1	98,9	107	9,2	7,7
s_{rez}^2	4,59		0,895		104		9,50	
F	3,86		4,07		2,69		2,02	

se corelează direct cu datele din literatură [15] care prevăd o creştere a concentraţiei centrilor acizi „slabi" pe care se presupune că are loc reacţia, la creşterea conţinutului de SiO_2 al catalizatorului.

Efectul negativ al concentraţiei de silice asupra parametrilor y_3 şi y_4 poate fi judecat prin prisma observaţiei că în toate cazurile s-au obţinut rapoarte *cis*/*trans* superioare celor de echilibru, indicînd deci o inhibare a conversiei directe a 1-butenei la *trans*-2-butenă faţă de conversia la *cis*-2-butenă. Se poate afirma că, la creşterea concentraţiei de SiO_2 este favorizată reacţia 1-butenă → *trans*-2-butenă, ceea ce în ipoteza desfăşurării reacţiei de izomerizare a 1-butenei pe două tipuri de centri activi, ar echivala cu presupunerea unei corelaţii între conţinutul de SiO_2 al catalizatorului şi densitatea centrilor activi pe care se formează cu precădere *trans*-2-butena.

Comportarea în timp a acestor centri în conversia 1-butenei la *trans*-2-butenă ar fi caracterizată de o dezactivare mai rapidă, dat fiind că raportul *cis*/*trans* are invariabil coeficient de timp pozitiv.

Din dependenţa coeficientului de timp al conversiei de factorii procesului se desprinde concluzia că, cel puţin în intervalul de timp studiat, dezactivarea catalizatorului nu poate fi pusă pe seama blocării suprafeţei prin depunere de cocs.

Asupra parametrului y_2, au efecte pozitive conţinutul de SiO_2 şi temperatura de reacţie, precum şi timpul de contact. Aparent efectele factorilor Z_3 şi Z_4, puternic semnificative par nenormale pe baza consideraţiei logice că dezactivarea catalizatorului este mai rapidă în condiţii favorabile cocsării.

Dar dacă se consideră faptul că centri cei mai activi sînt şi cei mai sensibili la dezactivare, atunci interpretarea celor două efecte apare logică, şi în acord cu literatura [6, 14, 20].

Parametrul y_3, raportul *cis*/*trans*, se constată că depăşeşte fără excepţie şi în mod semnificativ valorile de echilibru, iar pe de altă parte are coeficientul de timp invariabil pozitiv. Se poate considera că formarea 2-*trans*-butenei are loc prin intermediul 2-*cis*-butenei şi că centri ce catalizează rotaţia *cis* → *srans* se dezactivează mai uşor decît cei ce produc migrarea dublei legături.

Dacă se iau în considerare corelaţiile ce există între parametrii sistemului, aceste corelaţii exprimă dependenţe mai generale cu un grad mai înalt de certitudine independent de factorii Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, ale căror efecte le acoperă prin efectul lor major.

Se observă o corelaţie între coeficientul de timp al conversiei şi conversie, dependenţă exprimată liniar în sensul celor mai mici pătrate prin relaţia:

$$y_2 = -26{,}9 + 0{,}328\, y_1 \qquad r_{14} = 0{,}76 \qquad (11)$$

Valoarea coeficientului de corelaţie indică o probabilitate mai mare de 0,999 a ipotezei ($r_{14}^{0,999} = 0{,}742$).

Se constată deci că acele condiţii care favorizează conversia duc la o viteză scăzută de dezactivare a catalizatorului.

O corelaţie puternică se manifestă între conversia 1-butenei şi raportul *cis*/*trans* al produselor de reacţie:

$$y_3 = 3{,}61 - 3{,}45\, y_1 \qquad r_{14} = 0{,}91 \qquad (12)$$

În lumina modelului cinetic al reacţiei, faptul că raportul *cis*/*trans* scade odată cu apropierea de echilibru, indică în mod cert că transformarea 1-butenă $\underset{k_{c1}}{\overset{k_{1c}}{\rightleftharpoons}}$ 2-*cis*-butenă este mai rapidă decît 1-butenă $\underset{k_{t1}}{\overset{k_{1t}}{\rightleftharpoons}}$ 2-*trans*-butenă şi 2-*cis*-butenă $\underset{k_{tc}}{\overset{k_{ct}}{\rightleftharpoons}}$ 2-*trans*-butenă.

Concluzia ce se trage din aceste date, ar fi că cea mai lentă reacţie a reţelei triunghiulare

1-butenă

⇅ ⇅

2-*cis*-butenă ⇄ 2-*trans*-butenă

este 1-butenă ⇄ 2-*trans*-butenă.

De asemenea, judecînd după mărimea raportului mediu *cis*/*trans* obţinut, nu ar mai fi necesară, pentru explicarea acestuia ipoteza desfăşurării reacţiei pe două tipuri de centri activi ai alumosilicei, mecanismul propus de Hightower şi Hall [14] satisfăcînd datele observate în cazul sistemului studiat.

Bibliografie

1. GERBERICH, H. R., LARSON, J. G., HALL, W. K., J. Catal. **4**, 1965, 423.
2. GERBERICH, H. R., LARSON, J. G., HALL, W. K., J. Catal, **5**, 1965, 99.
3. HIGHTOWER, J. W., HALL, W. K., J. Am. Chem. Soc. **89**, 1967, 778.
4. MEDEMA, J., HOUTMAN, J. P. W., J. Catal. **6**, 322 1966; **6**, 1966, 326.
5. GHORBEL, A., HOANG-VAN, C., TEICHNER, S. J., J. Catal. **30**, 1973, 298.
6. GHORBEL, A., HOANG-VON, C., TERCHNER, S. J., J. Catal. **33**, 1974, 123.
7. BALLIVET, D., BARTHOMEUF, D., TRAMBOUZE, Y., J. Catal. **26**, 1972, 34.
8. BALLIVET, D., BARTHOMEUF, D., TRAMBOUZE, Y., J. Catal. **34**, 1974, 423.
9. BALLIVET, D., BARTHOMEUF, D., J. Chim. Phys.-Chim. Biol. **72**, 1975, 273.
10. * * * Patent U.S. 3.800.003 1974.
11. * * * Patent german 2.237.007 1973.
12. PEROT, G., GUISNET, M., MANUEL, R., J. Catal. **41**, 1976, 14.
13. HOLM, V. C. F., CLARK, A., J. Catal. **1**, 1962, 244.
14. HIGHTOWER, J. W., HALL, W. K., Chem. Ing. Progr. Symp. Ser. nr. 73, **63**, 1967, 122.
15. HOLM, V. C. F., CLARK, A., J. Catal, **2**, **16**, 1963.
16. MEDEMA, J., J. Catal. **37**, **91**, 1975.
17. KIRIAKINA, L. P., ZAVORONKOV, M. H., DOROGOCINSKII, A. Z. Zh. Fiz. Khim. S.S.S.R., **50**, 1976, 503.
18. CEAUŞESCU, D., Tratarea statistică a datelor chimico-analitice Bucureşti, 1973.
19. CRAIU, V., Verificarea ipotezelor statistice, Bucureşti 1972.
20. CORADO, A., KISS, A., KNÖZINGER, H., MÜLLER, H. D., J. Catal. **37**, 1975, 68.

Intrat în redacţie: 29. VI. 1979.

MIHAI CONTINEANU
MARIOARA FIŞCUCI

Cinetica descompunerii termice a azibenzilului în soluţie alcoolică

C.Z. 547.85:543.42

Lucrarea prezintă un studiu cinetic asupra descompunerii termice a azibenzilului într-o serie de alcooli şi se compară cu descompunerea în solvenţi inerţi. Se discută influenţa naturii alcoolului asupra constantei de viteză. Pe baza rezultatelor experimentale se fundamentează mecanismul de reacţie propus.

A kinetic study on the thermal decomposition of azibenzyl in a number of alcohols is presented and compared with the decomposition in inert solvents. The influence of alcohol nature on the rate constant is discussed. The suggested reaction mechanism is based on the experimental results.

Изучена кинетика термического разложения азибензила в ряде спиртов, в сравнении с разложением в инертных растворителях. Обсуждается влияние природы спирта на константу скорости. На базе экспериментальных данных предлагается и обосновывается механизм реакции.

Mecanismul descompunerii termice a azibenzilului depinde de condiţiile de reacţie. În absenţa solventului sau în solvenţi inerţi (benzen), mecanismul de reacţie implică pierderea unei molecule de azot, cu formarea radicalului cetocarbenic, care prin transpoziţie Wolff trece în exclusivitate în difenilcetenă [1—3].

Dacă descompunerea termică se desfăşoară în prezenţa unui reactant, ca: apa, amine, alcooli atunci, pe lîngă procesul anterior, are loc şi reacţia diazocompusului cu partenerul de reacţie [4, 5].

O contribuţie de seamă la mecanismul descompunerii termice a azibenzilului a fost adusă de S t r a u s z [6, 7] care a arătat că deşi produsul reacţiei de descompunere termică şi fotochimică este acelaşi, totuşi mecanismul transpoziţiei este diferit.

În această lucrare se efectuează un studiu asupra cineticii termolizei azibenzilului în soluţie alcoolică, care se compară cu cinetica descompunerii aceleiaşi substanţe într-un solvent inert (benzen).

Partea experimentală

Azibenzilul a fost preparat după indicaţiile din literatură, prin oxidarea hidrazonei corespunzătoare [8]. Puritatea substanţei a fost testată prin punctul de topire şi prin spectrul său de absorbţie. Studiul cinetic a fost efectuat folosind tehnica spectrofotometrică. În acest scop s-a utilizat un spectrofotometru Pye-Unicam 1800.

Rezultate şi discuţii

Spectrul de absorbţie al azibenzilului prezintă trei benzi de absorbţie la $\lambda = 430$ nm, $\lambda = 320$ nm şi $\lambda = 265$ nm. Intensitatea lor scade pe măsură ce se trece de la ultraviolet la vizibil.

Ing. MIHAI CONTINEANU şi ing. MIOARA FIŞCUCI, Institutul politehnic Bucureşti. Facultatea de utilaje şi ingineria proceselor chimice.

Pentru a se urmări influenţa naturii alcoolului asupra vitezei de descompunere, măsurătorile au fost efectuate în aceleaşi condiţii de temperatură (27°C) şi concentraţie iniţială (10^{-3} mol/l).

În toate cazurile s-a constatat că reprezentînd grafic logaritmul extincţiei azibenzilului ($\lambda = 320$ nm) în funcţie de timpul de reacţie, se obţin drepte, ceea ce arată că se verifică o cinetică de ordinul unu pentru toţi alcoolii folosiţi ca solvent.

În figura 1 se dă spre exemplificare această reprezentare obţinută la descompunerea unei soluţii de azibenzil în *n*-butanol, la 27°C.

Din panta dreptei s-a calculat constanta de viteză. Rezultatele obţinute la termoliza azibenzilului într-o serie omoloagă de patru alcooli alifatici primari, la 27°C, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ PENTRU TERMOLIZA AZIBENZILULUI ÎN DIVERŞI ALCOOLI, LA 27°C

Alcool	Metanol	Etanol	*n*-Propanol	*n*-Butanol
$k \cdot 10^5$ s^{-1}	7,66	6,86	4,85	3,88

Reprezentînd grafic valorile constantelor de viteză în funcţie de numărul atomilor de carbon din molecula alcoolului, se constată că se obţine o variaţie liniară, aşa cum se vede în figura 2.

În scopul determinării energiei de activare s-a efectuat descompunerea termică a azibenzilului în *n*-butanol de concentraţie 10^{-3} mol/l, la temperaturile de 27, 35 40, 45 şi 50°C. În tabelul 2 se dau valorile constantelor de viteză pentru temperaturile la care s-a lucrat.

Reprezentînd grafic lg k funcţie de $1/T$ se obţine o dreaptă din panta căreia s-a calculat o energie de activare de 18,73 kcal (fig. 3).

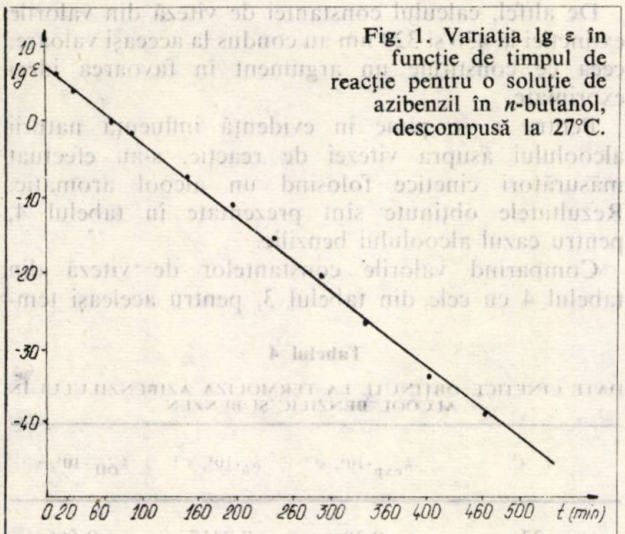


Fig. 1. Variația lg ε în funcție de timpul de reacție pentru o soluție de azibenzil în *n*-butanol, descompusă la 27°C.

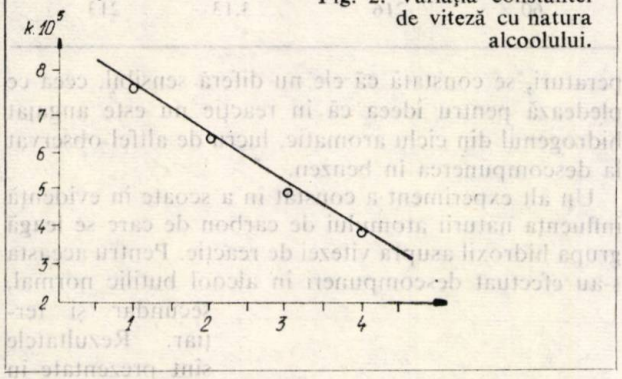


Fig. 2. Variația constantei de viteză cu natura alcoolului.

Tabelul 2

VARIAȚIA CONSTANTEI DE VITEZĂ CU TEMPERATURA DE REACȚIE

t, °C	$k \cdot 10^4$, s^{-1}	lg k	$1/T \cdot 10^3$, K^{-1}
27	0,388	−0,4112	3,33
35	1,15	0,0607	3,24
40	2,60	0,420	3,14
45	4,75	0,6770	3,09
50	7,66	0,8840	3,04

În tabelul 3 se prezintă pentru comparație valorile constantelor de viteză (k_{exp}) obținute la termoliza azibenzilului în *n*-butanol cu cele (k_b) de la termoliza în benzen [9]; se poate constata că în primul caz viteza de reacție este în medie de aproximativ nouă ori mai mare.

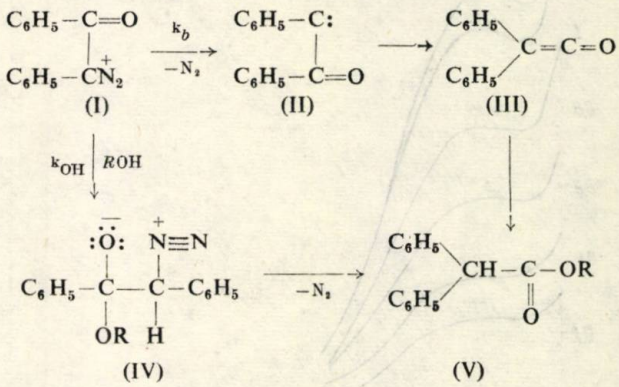
Tabelul 3

PARAMETRII CINETICI AI DESCOMPUNERII AZIBENZILULUI ÎN *n*-BUTANOL ȘI BENZEN

t, °C	$k_{exp} \cdot 10^4$	$k_b \cdot 10^4$	$k_{OH} \cdot 10^4$
27	0,388	0,0417	0,346
35	1,15	0,142	1,008
40	2,60	0,262	2,338
45	4,75	0,464	4,286
50	7,66	0,974	6,626

Este important de subliniat faptul că deși valorile constantelor de viteză sînt diferite, totuși energia de activare în ambele cazuri are aceeași valoare.

Pe baza rezultatelor experimentale, cît și a indicațiilor din literatură [10], termoliza azibenzilului în alcoolii studiați decurge după următorul mecanism:



Primul proces ce se desfășoară cu constanta de viteză k_b este tipic monomolecular și caracterizează descompunerea moleculelor de azibenzil în absența solventului [11] sau în solvenți inerți, cu formare de difenilcetenă (III). Aceasta în continuare reacționează cu moleculele de alcool, pentru a forma produsul de reacție (V).

Cel de-al doilea proces în care sînt implicate moleculele de azibenzil se referă la reacția directă a acestora cu alcoolul, pentru a forma în final același produs (V). Evident, acest proces ar trebui să fie bimolecular, dar alcoolul fiind chiar solventul utilizat, concentrația sa nu variază în timp, ceea ce are ca urmare scăderea ordinului de reacție de la doi la unu. Din motivele arătate, ordinul de reacție global este unu, așa cum, de altfel, s-a găsit experimental. Se poate ușor vedea că constanta de viteză determinată experimental (k_{exp}) reprezintă suma celor două constante de viteză ce caracterizează cele două căi de reacție discutate anterior:

$$k_{exp} = k_b + k_{OH}$$

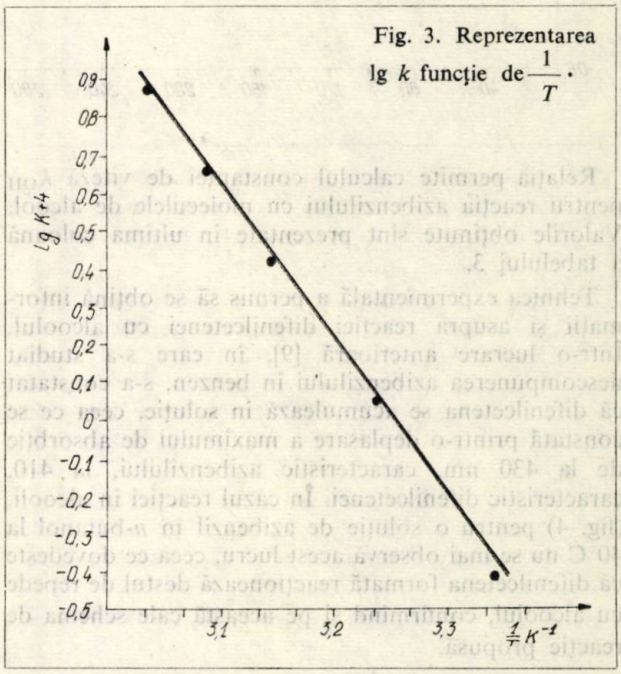


Fig. 3. Reprezentarea lg k funcție de $\frac{1}{T}$.

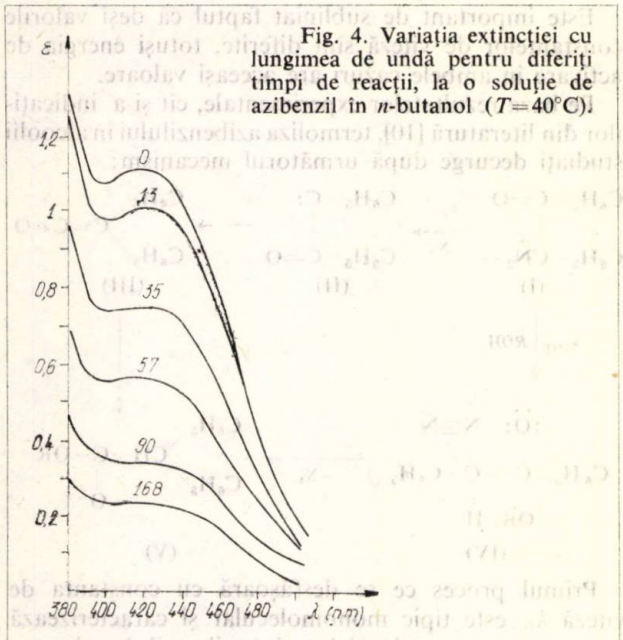


Fig. 4. Variația extincției cu lungimea de undă pentru diferiți timpi de reacții, la o soluție de azibenzil în *n*-butanol (T=40°C).

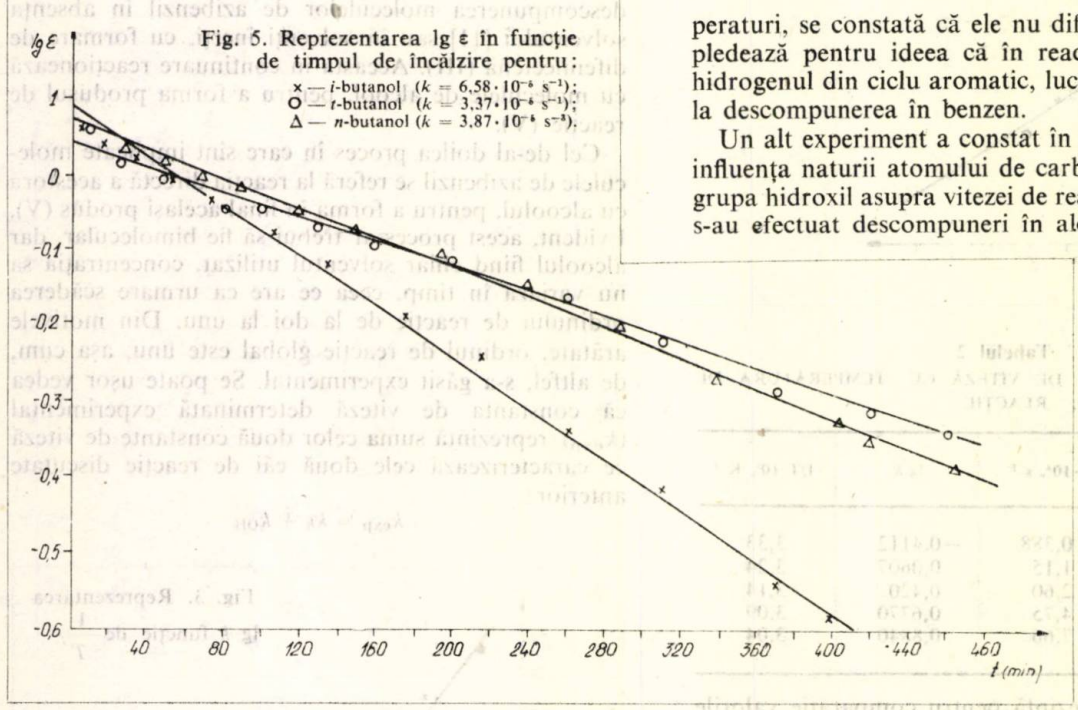


Fig. 5. Reprezentarea lg ε în funcție de timpul de încălzire pentru:
× — *i*-butanol ($k = 6{,}58 \cdot 10^{-4}$ s^{-1});
O — *t*-butanol ($k = 3{,}37 \cdot 10^{-4}$ s^{-1});
Δ — *n*-butanol ($k = 3{,}87 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}).

Relația permite calculul constantei de viteză k_{OH} pentru reacția azibenzilului cu moleculele de alcool. Valorile obținute sînt prezentate în ultima coloană a tabelului 3.

Tehnica experimentală a permis să se obțină informații și asupra reacției difenilcetenei cu alcoolul. Într-o lucrare anterioară [9], în care s-a studiat descompunerea azibenzilului în benzen, s-a constatat că difenilcetena se acumulează în soluție, ceea ce se constată printr-o deplasare a maximului de absorbție de la 430 nm, caracteristic azibenzilului, la 410, caracteristic difenilcetenei. În cazul reacției în alcooli, (fig. 4) pentru o soluție de azibenzil în *n*-butanol la 40°C nu se mai observă acest lucru, ceea ce dovedește că difenilcetena formată reacționează destul de repede cu alcoolul, confirmînd și pe această cale schema de reacție propusă.

De altfel, calculul constantei de viteză din valorile extincției la 430 și 320 nm au condus la aceeași valoare, ceea ce constituie un argument în favoarea ideei exprimate.

Pentru a se pune în evidență influența naturii alcoolului asupra vitezei de reacție, s-au efectuat măsurători cinetice folosind un alcool aromatic. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4, pentru cazul alcoolului benzilic.

Comparînd valorile constantelor de viteză din tabelul 4 cu cele din tabelul 3, pentru aceleași tem-

Tabelul 4

DATE CINETICE OBȚINUTE LA TERMOLIZA AZIBENZILULUI ÎN ALCOOL BENZILIC ȘI BENZEN

t, °C	$k_{exp} \cdot 10^4$, s^{-1}	$k_b \cdot 10^4$, s^{-1}	$k_{OH} \cdot 10^4$, s^{-1}
27	0,38	0,0417	0,566
50	7,50	0,974	6,526
60	216	3,13	213

peraturi, se constată că ele nu diferă sensibil, ceea ce pledează pentru ideea că în reacție nu este angajat hidrogenul din ciclu aromatic, lucru de altfel observat la descompunerea în benzen.

Un alt experiment a constat în a scoate în evidență influența naturii atomului de carbon de care se leagă grupa hidroxil asupra vitezei de reacție. Pentru aceasta s-au efectuat descompuneri în alcool butilic normal, secundar și terțiar. Rezultatele sînt prezentate în figura 5, de unde se poate vedea că numai alcoolul butilic secundar are o influență mai puternică.

Studiul cinetic efectuat conduce la următoarele concluzii:

a. Viteza de descompunere a azibenzilului în soluție alcoolică este cu mult mai mare decît în absența solventului sau în solvenți inerți ($k_{OH} \gg k_b$).

b. Urmărind influența naturii alcoolului asupra constantei de viteză, s-a observat o scădere a vitezei de reacție cu creșterea numărului atomilor de carbon din molecula alcoolului.

Bibliografie

1. BINSCH, G., HUISGEN, R. și KÖNIG, H., Chem. Ber. 97, 1964, p. 2893.
2. DALTON, D. R. și LIEBMAN, S. A., Tetrahedron, 25, 1969, p. 3321.
3. KAPLAN, F., MELOY, G. K., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1966, p. 950.
4. MELZER, A. și JENNY, E. F., Tetrahedron Letters, 43, 1968, p. 4503.
5. HUISGEN, R., Angew Chem., 67, 1955, p. 439.
6. FENWICK, J., FRATER, G., OGI, K. și STRAUZS, O. P., J. Amer. Chem. Soc., 95, 1973, p. 124.
7. CSIZMADIA, J. C., CUNNING, H. E., KOSAVI, R. K., și STRAUSZ, O. P., J. Amer. Chem. Soc., 95, 1973, p. 133.
8. GRUMITT, O. și JENKINS, A., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1946, p. 914.
9. CONTINEANU, M., ONCESCU, TATIANA și SCHINDLER, R. N., Rev. Roumaine Chim., 4, 1973, p. 549.
10. JUGELT, W. și SCHMIDT, D. Tetrahedron, 25, 1969 p. 969.

Intrat în redacție 18. IX. 1979.

* * *

DAN GEANĂ

Corelarea echilibrelor binare lichid—vapori

I. Modelul Wilson

C.Z. 541.123.2

Lucrarea prezintă o metodă de corelare a datelor experimentale de echilibru lichid-vapori (P — X), la presiuni joase și moderate. Metoda este similară celor propuse de Barker și Prausnitz și poate utiliza diferite modele pentru activitate și fugacitate. Se prezintă un program de calcul și rezultatele obținute pentru sistemele acetonă-metanol, propan-propenă și izooctan-benzen. Se discută unele aspecte legate de precizia corelării.

The paper presents a correlation method of the experimental liquid-vapour equilibrium data (P—X) at low and moderate pressure. The method is similar to those of Barker and Prausnitz and can use different models for activity and fugacity. A computer program and the results obtained for systems such as acetone-methanol, propane-propene and isooctane-benzene, are presented. Some aspects related to the accuracy of the correlation are discussed.

Излагается метод корреляции экспериментальных данных равновесия жидкость-пар (P-x) при низком и среднем давлениях. Метод аналогичен предложенным Баркером и Прауснищем методам и позволяет применение различных моделей активности и фугитивности. Дается расчетная программа и результаты, полученные для систем ацетон-метанол, пропан-пропен и изооктан-бензол. Обсуждаются некоторые аспекты точности корреляции.

În ingineria chimică, instalațiile de distilare și rectificare ocupă un loc important. În proiectarea acestor instalații, modelul echilibrelor termodinamice lichid-vapori constituie o bază de calcul general utilizată.

Calculele de echilibre lichid-vapori implică o serie de aspecte, dar pot fi grupate în două categorii:

— corelarea datelor experimentale de echilibre lichid-vapori cu ajutorul unui model termodinamic;

— prezicerea datelor de echilibru lichid — vapori pentru sisteme multicomponente.

Diferitele variante de calcul, metodele numerice (sau analitice) folosite și alte detalii ale calculelor de echilibre lichid-vapori sînt prezentate în monografii [1—8] sau lucrări de sinteză [9—11].

În această lucrare se prezintă o metodă de corelare a datelor experimentale de echilibru lichid — vapori în sisteme binare la presiuni mici. Metoda este similară celor propuse de Barker [12] și Prausnitz și colab. [2]. Se prezintă un program de calcul și rezultatele obținute în corelarea a trei sisteme: acetonă-metanol, propan-propenă și izooctan-benzen. Se pun în evidență unele aspecte legate de precizia corelării.

Dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

1. Modelul termodinamic al echilibrului lichid-vapori

Pentru descrierea echilibrului lichid-vapori se poate aplica criteriul termodinamic bazat pe minimul funcției entalpie liberă [11]. Unui sistem multicomponent cu două faze (L, V) i se poate asocia funcția:

$$G\left(T, P, n_i^L n_i^V\right) = \sum_{i=1}^{c} n_i^L \mu_i^L + \sum_{i=1}^{c} n_i^V \mu_i^V \qquad (1)$$

Numerele de moli sînt supuse restricțiilor de sistem închis:

$$n_i^L + n_i^V = n_i^0 \quad (i = 1,\ 2 \ldots c) \qquad (2)$$

și:

$$n_i^L \geqslant 0; \quad n_i^V \geqslant 0$$

La echilibru, funcția G la T și P constante este minimă [cu restricțiile (2)]:

$$\min G_{T,P}\left(n_i^L, n_i^V\right) \qquad (3)$$

Considerînd restricțiile și aplicînd condițiile de minim:

$$\frac{\partial G}{\partial n_i^L} = 0 \quad (i = 1,\ 2 \ldots c) \qquad (4)$$

se obține sistemul de ecuații neliniare:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, 2, \ldots c) \tag{5}$$

Problema echilibrului lichid-vapori este, deci, de a determina valorile n_i^L și n_i^V la echilibru, date fiind T, P și n_i^0, cu restricțiile (2). Problema este mai cunoscută în formularea (5). Mai recent [11] s-au propus metode de rezolvare a acestei probleme și în varianta inițială (1)—(3).

Se poate constata o analogie cu problema echilibrului chimic [14].

Rezultatele calculelor de acest gen, cunoscute în literatură sub numele de calcule de echilibru „flash" [11, 15], se pot exprima în final utilizînd compozițiile fazelor X_i și Y_i.

Datorită formei modelelor utilizate în termodinamica chimică pentru potențialele chimice ale componenților fazelor, este mult mai cunoscut un alt tip de calcul de echilibru, bazat numai pe utilizarea ecuațiilor (5).

Deoarece potențialele chimice sînt exprimate în toate modelele (ideale sau reale) ca funcții de T, P și compoziția fazei, rezultă:

$$\mu_i^L(T, P, X_1, X_2 \ldots X_{C-1}) = \mu_i^V(T, P, Y_1, Y_2 \ldots Y_{C-1}) \quad (i = 1, 2, \ldots c) \tag{6}$$

respectiv un sistem de c ecuații cu $2(c + 1)$ necunoscute. Se pot formula patru tipuri de calcule bazate pe ecuațiile (6), cunoscute în literatură sub numele de calcule „bubble-point" (punct de fierbere) sau „dew-point" (punct de rouă) [2—8]. Cele patru tipuri de calcule sînt [2, 7, 8]:

Date	Calcul
$P, X_1, X_2 \ldots X_C$	$T, Y_1, Y_2 \ldots Y_C$ (Bubble-T)
$T, X_1, X_2 \ldots X_C$	$P, Y_1, Y_2 \ldots Y_C$ (Bubble-P)
$P, Y_1, Y_2 \ldots Y_C$	$T, X_1, X_2 \ldots X_C$ (Dew-T)
$T, Y_1, Y_2 \ldots Y_C$	$P, X_1, X_2 \ldots X_C$ (Dew-P)

Numărul de variabile este același ca cel menționat deoarece există și relațiile:

$$\sum_{i=1}^{c} X_i = 1 \quad \text{și} \quad \sum_{i=1}^{c} Y_i = 1$$

De menționat că în modelul real „fugacitate" al potențialului chimic, ecuațiile (6) se pot reduce la:

$$f_i^L(T, P, X_1 \ldots X_{C-1}) = f_i^V(T, P, Y_1 \ldots Y_{C-1}) \quad (i = 1, 2 \ldots c) \tag{7}$$

sau:

$$\gamma_i X_i f_i^{0L} = \varphi_i Y_i P \quad (i = 1, 2 \ldots c) \tag{8}$$

În toate aceste calcule aplicabile sistemelor multicomponente sînt necesare modele pentru funcțiile $\gamma_i(T, P, X_1, \ldots X_C)$, $f_i^{0L}(T, P)$ și $\varphi_i(T, P, Y_1, Y_2 \ldots Y_C)$.

O aplicabilitate deosebită au căpătat modelele pentru coeficientul de activitate, care implică numai parametri de interacțiune binari. Dintre acestea modelul Wilson [16] și NRTL [5] se bucură de o popularitate deosebită [2—4, 6—10, 17]. Avantajul acestor modele constă în faptul că din corelarea datelor experimentale din sisteme binare se obțin parametrii de interacțiune binari care se folosesc apoi în sisteme multicomponente, de exemplu pentru calcule de tipul (8).

Problema corelării echilibrelor binare lichid-vapori, în vederea obținerii parametrilor de interacțiune binari în modelele coeficientului de activitate γ_i, devine deci o etapă-cheie în calculele de echilibru multicomponente.

2. Corelarea echilibrelor binare lichid-vapori cu modelul Wilson

Datele experimentale care se obțin în sisteme binare sînt de două tipuri:

a) date izoterme $X—P$ (curba izotermă, compoziția fazei lichide — presiune totală);

b) date izobare $X—T$ (curba izobară, compoziția fazei lichide — temperatură de fierbere).

Metoda de corelare prezentată în continuare poate utiliza ambele tipuri de date și este similară celor propuse de Barker [12] și Prausnitz [2].

2.1. *Metoda de corelare*

Metoda de corelare a datelor de echilibru lichid-vapori în sisteme binare utilizează un model al coeficientului de activitate cu parametri de interacțiune binari. Se calculează valorile acestor parametri care minimizează expresia:

$$\min Q_P = \sum_k (100\,(P_{k,\,\text{exp}} - P_{k,\,\text{calc}})/P_{k,\,\text{exp}})^2 \quad (k = 1, 2 \ldots N) \tag{9}$$

Presiunea se calculează din ecuațiile (8):

$$P_{\text{calc}} = Y_1 P + Y_2 P = \frac{\gamma_1 X_1 f_1^{0L}}{\varphi_1} + \frac{\gamma_2 X_2 f_2^{0L}}{\varphi_2} \tag{10}$$

Minimizarea funcției Q_p constituie o problemă de programare neliniară (sau optimizare) fără restricții. Există foarte mulți algoritmi pentru rezolvarea acestui tip de probleme care sînt prezentați în literatură [18].

S-au ales dintre aceștia algoritmul Hooke-Jeeves, datorită simplității sale, și algoritmul Powell, care prezintă avantajul unei convergențe mai bune.

De menționat este faptul că în urma acestei corelări se obțin și valorile calculate ale fracțiilor molare în faza de vapori (Y_1, Y_2).

2.2. *Modelul Wilson al coeficientului de activitate*

Metoda propusă în continuare utilizează convenția simetrică asupra coeficienților de activitate, fiind deci limitată la sisteme cu componenți condensabili. Modelul Wilson al coeficientului de activitate este bazat pe conceptul de concentrație locală [16]. Ecuația Wilson pentru entalpia liberă de exces conține doi parametri de interacțiune binari:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_{i=1}^{c} X_i \ln\left(\sum_{j=1}^{c} \Lambda_{ij} X_j\right) \tag{11}$$

în care:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT}\right) \tag{12}$$

Parametrul de interacțiune binar este $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$, care constituie un termen energetic determinat de diferența dintre energia de interacțiune a perechii $i-j$ și cea a perechii $i-i$. Acest parametru este o funcție de temperatură, putînd fi aproximat cu o constantă numai într-un domeniu îngust de temperaturi.

Pentru coeficientul de activitate rezultă, la presiunea de referință P_0:

$$\ln \gamma_i^{(P_0)} = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^{c} X_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^{c} \frac{X_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{c} X_j \Lambda_{kj}} \tag{13}$$

cu: $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = \Lambda_{kk} = 1$.

Comportarea ideală corespunde în sistem binar condiției $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$. Pentru $\Lambda_{12} > 1$ și $\Lambda_{21} > 1$ sistemul prezintă abateri negative de la idealitate, adică $G^E < 0$. Pentru $\Lambda_{12} < 1$ și $\Lambda_{21} < 1$ sistemul prezintă abateri pozitive, respectiv $G^E > 0$.

Sînt posibile și valori $\Lambda_{ij} < 1$ și $\Lambda_{ji} > 1$ pentru cazul sistemelor cu abateri nu prea mari de la idealitate [2].

Dependența de presiune a coeficientului de activitate este dată de relația [2, 13]:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,X} = \frac{\overline{V}_i^L}{RT} \tag{14}$$

care este integrată aproximativ prin:

$$\gamma_i = \gamma_i^{(P_0)} \exp\left[\frac{V_i^L}{RT}(P - P_0)\right] \tag{15}$$

2.3. *Fugacitatea de referință*

Fugacitatea unui lichid pur saturat este egală cu fugacitatea vaporilor (puri) saturați la o temperatură T și presiunea de vapori P^S:

$$f_i^{0L} = f_i^0(P_i^S) = \varphi_i^S P_i^S \tag{16}$$

La presiunea de referință P_0 din relația [2, 13]:

$$\left(\frac{(\partial \ln f_i^L}{\partial P}\right)_T = \frac{V_i^L}{RT} \tag{17}$$

rezultă:

$$f_i^{0(P_0)} = \varphi_i^S P_i^S \exp\left[-\frac{V_i^L}{RT}(P_i^S - P_0)\right] \tag{18}$$

Coeficientul de fugacitate φ_i^S este calculat după Prausnitz [2].

Presiunea de vapori este o funcție de temperatură de forma:

$$\ln P_i^S = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \tag{19}$$

în care $C_1 \ldots C_6$ sînt constante empirice [2, 7].

Volumul molar al lichidului pur este dat de funcția:

$$V_i^L = A_i + B_i T + C_i T^2 \tag{20}$$

constantele A, B, C fiind calculate cu trei valori ale volumului molar la trei temperaturi. Alte posibilități, de exemplu ecuația Rackett [7, 8] pot fi ușor incluse în program.

2.4. *Coeficientul de fugacitate în faza de vapori*

Coeficientul de fugacitate este definit:

$$\varphi_i = \frac{f_i^V}{Y_i P} \tag{21}$$

cu condiția limită $P \to 0$, $\varphi_i \to 1$.

Expresia de calcul este:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j} - \frac{RT}{v}\right] dv - \ln Z \tag{22}$$

în care Z este factorul de compresibilitate al amestecului:

$$Z = \frac{PV}{RT} \tag{23}$$

Pentru calcule este necesară o ecuație de stare. În cadrul programului de față s-au inclus trei ecuații de stare:

(1) ecuația virială redusă la termenul secund [2, 13]:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \tag{24}$$

cu:

$$B = \sum_{i=1}^{c} \sum_{j=1}^{c} Y_i Y_j B_{ij} \tag{25}$$

(2) ecuația Redlich-Kwong [19]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0,5} V(V + b)} \tag{26}$$

cu:

$$a = \sum_{i=1}^{c} \sum_{j=1}^{c} Y_i Y_j a_{ij} \tag{27}$$

$$b = \sum_{i=1}^{c} Y_i b_i$$

și:

a_{ij}, b_i după [3].

(3) ecuația Redlich-Kwong-Soave [20]:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \tag{28}$$

cu:

$$a = \sum_{i=1}^{c} \sum_{j=1}^{c} Y_i Y_j (a_i a_j)^{0,5} \tag{29}$$

$$b = \sum_{i=1}^{c} Y_i b_i$$

și

a_i, b_i după [20].

Expresiile coeficientului de fugacitate sînt, respectiv:

(1)
$$\ln \varphi_i = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^{c} Y_j B_{ij} - \ln Z \tag{30}$$

cu:

$$Z = 1 + \frac{\sum_i \sum_j Y_i Y_j B_{ij}}{V} \tag{31}$$

(2)
$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2 \sum_k Y_k a_{ki}}{RT^{3/2} b} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{ab_i}{RT^{3/2} b^2} \left[\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right] - \ln \frac{PV}{RT} \tag{32}$$

(3)
$$\ln \varphi_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2 \sum_k Y_k a_{ki}}{RTb} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{ab_i}{RTb^2} \left[\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right] - \ln \frac{PV}{RT} \tag{33}$$

3. Programul de calcul al parametrilor de interacțiune (corelarea echilibrelor lichid-vapori binare, COBELV)

Programul de calcul este organizat într-un program principal (COBELV) și subrutinele pentru:

— introducerea datelor inițiale (INPUT);
— scrierea rezultatelor (OUTPUT);
— calculul presiunii totale și al coeficientului de activitate (CALPW);
— calculul fugacității de referință (REFUG);
— calculul coeficientului de fugacitate în fază de vapori cu ecuația virială (PHIMIX, VIRIAL), cu ecuația Redlich-Kwong (REDKW, CUBEQN), sau cu ecuația Redlich-Kwong-Soave (RKS, CUBEQN);
— minimizarea funcției Qp (HOOKJV, POWELL);
— calculul funcției Q_p (FUN).

Schema logică a programului de calcul este redată în figura 1. Presiunea de referință P_0 s-a ales egală cu zero. Valorile $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 10^{-4}$. Testul de convergență a fost diferit: în subrutina HOOKJV, diferența în parametrii $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT$ la două iterații $\leqslant 10^{-5}$, iar în subrutina POWELL, suma diferențelor celor doi parametri la două iterații $\leqslant 10^{-3}$.

Convergența a fost foarte bună în toate cazurile studiate.

Rezultatele au fost practic identice în calculele cu cele două proceduri. Metoda Powell prezintă avantajul unei viteze de convergență mai mari.

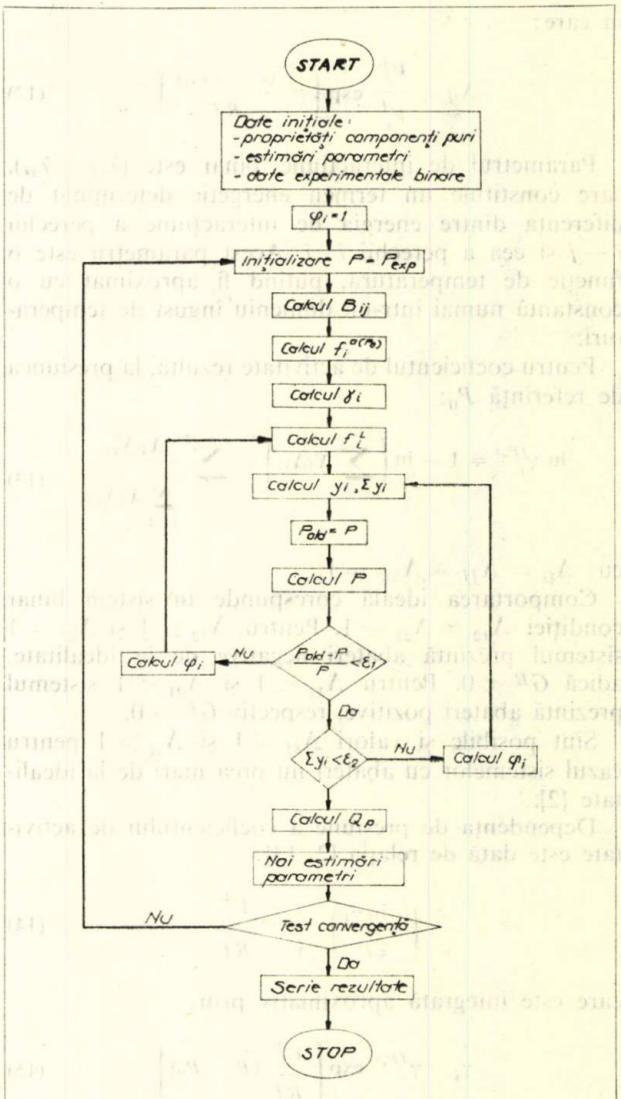


Fig. 1. Schema logică a programului.

4. Exemple de aplicare

Pentru testarea programului s-a investigat inițial sistemul acetonă-metanol, care a fost calculat de P r a u s n i t z și colab. [2].

Datele utilizate pentru componenții puri sînt prezentate în tabelele 1—3. Rezultatele calculelor sînt redate în tabelul 4. Calculul coeficientului de fugacitate în fază de vapori s-a efectuat cu ecuații viriale (24) și (30). B_{ij} s-a calculat după [2] cu funcții de corelație, pe bază $T_r = T/T_c$, μ_1, ω, ω_H, η.

În tabelul 4 se prezintă valorile parametrilor calculați în această lucrare (coloanele 1, 2, 3) și cei calculați de P r a u s n i t z și colab. [2]. Cele două serii de valori calculate în această lucrare au rezultat utilizînd pentru factorul de asociere η valoarea 1,21 [2, p. 214] și, respectiv, 1,1 [2, p. 172].

Se observă că diferențele obținute pentru parametrii Wilson sînt determinate de valorile diferite ale coeficientului secund de virial al metanolului. Se poate admite că diferența de circa 100 cm³/mol dintre valorile calculate în această lucrare nu influențează semnificativ valorile parametrilor Wilson. O diferență mai mare

Tabelul 1

DATELE COMPONENȚILOR PURI [2]

Compus	T_c, K	P_c, atm	V_c, cm³/mol	ω	ω_H	μ, Debye	η
Acetonă	508,7	46,6	213,5	0,309	0,187	2,88	0
Metanol	513,2	78,5	118,0	0,557	0,105	1,66	1,21
Propan	369,97	42,01	200,0	0,152	—	—	—
Propilenă	365,1	45,4	181,0	0,140	—	—	—
i-Octan	544,1	25,4	468,9	0,303	—	—	—
Benzen	562,0	48,6	260,1	0,211	—	—	—

Tabelul 2

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A VOLUMULUI MOLAR AL COMPONENȚILOR PURI ÎN STARE LICHIDĂ [2]

Compus	T_1, K	V_1^L, cm³/mol	T_2, K	V_2^L, cm³/mol	T_3, K	V_3^L, cm³/mol
Acetonă	228,15	67,38	273,15	71,483	323,15	76,826
Metanol	273,15	36,556	373,15	44,874	473,15	57,939
Propan	103,15	61,76	183,15	69,444	283,15	85,692
Propilenă	103,15	55,884	183,15	63,856	253,15	73,363
i-Octan	273,15	161,373	303,15	167,062	323,15	171,27
Benzen	273,15	86,783	323,15	92,263	373,15	95,537

Tabelul 3

CONSTANTELE ECUAȚIEI (19) PENTRU PRESIUNEA DE VAPORI A COMPONENȚILOR PURI [2]

Compus	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Domeniul de temp., K
Acetonă	3,2157274	−3969,2218	—	−0,008368738	—	2,0	273−366
Metanol	49,9513216	−5970,8229	—	0,004249923	—	− 5,792	263−493
Propan	69,7179871	−3854,5842	—	0,017343953	—	−10,481	160−331
Propilenă	9,0693998	−1807,53	−26,15	—	—	—	161−242
izo-Octan	105,5668631	−7434,5352	—	0,016244866	—	−15,482	280−398
Benzen	133,3127518	−8026,2913	—	0,023929663	—	−20,29	280−377

Tabelul 4

SISTEM ACETONĂ (1)-METANOL (2). CORELARE WILSON. $T = 323{,}15$ K

Parametri	Powell*	Hooke-Jeeves*	Hooke-Jeeves**	Prausnitz [2]
Λ_{12}	0,6579	0,6336	0,6398	0,6988
Λ_{21}	0,8104	0,8395	0,8265	0,7817
$(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT$	−0,2033	−0,1656	−0,1754	−0,2636
$(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT$	0,8322	0,7969	0,8125	0,8683
$\lambda_{12} - \lambda_{11}$, cal	−130,56	−106,36	−112,61	−169,29
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$, cal	534,40	511,73	521,76	557,59
V_1^L, cm³/mol	76,83	76,83	76,83	76,83
V_2^L, cm³/mol	41,25	41,25	41,25	41,25
B_{11}, cm³/mol	−1351,24	−1351,24	−1351,24	−1351,26
B_{22}, cm³/mol	−1387,12	−1387,12	−1301,79	−1597,98
$\delta = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$, cm³/mol	11,10	11,10	35,53	−32,15
Q_p	1,6889	1,716643	2,174044	1,135728
Eroarea standard, %	0,271	0,273	0,307	0,243

* Calculate cu $\eta = 1{,}21$
** Calculate cu $\eta = 1{,}1$

Tabelul 5

SISTEM PROPENĂ (1) — PROPAN (2). CORELARE WILSON. DATE EXPERIMENTALE [22]

Parametri*	260,96 K	269,56 K	277,56 K
Λ_{12}	0,9283	1,6575	1,5479
Λ_{21}	0,9911	0,4449	0,5267
$(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT$	0,1627	−0,4157	−0,3459
$(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT$	−0,0793	0,7203	0,5502
$\lambda_{12} - \lambda_{11}$, cal	84,36	−222,68	−190,80
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$, cal	−41,13	385,87	303,46
V_1^L, cm³/mol	74,57	75,93	77,23
V_2^L, cm³/mol	81,45	83,05	84,59
B_{11}, cm³/mol	−468,73	−437,43	−411,12
B_{22}, cm³/mol	−533,94	−497,76	−467,42
$\delta = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$, cm³/mol	1,81	1,65	1,52
Q_p	2,09468	0,6906247	0,36094
Eroarea-standard, %	0,512	0,339	0,227

* Calculul cu metoda Hooke-Jeeves

Tabelul 6

SISTEMUL IZOOCTAN (1) — BENZEN (2). DATE EXPERIMENTALE [23]. CORELARE WILSON LA DIFERITE TEMPERATURI

Parametri	T, K					Simultană**
	308,16	318,16	328,16	338,16	348,16	
Λ_{12}	0,3751	0,3527	0,3611	0,3687	0,3710	0,3638
Λ_{21}	1,1654	1,2286	1,2675	1,2998	1,3393	1,2109
$(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT$	0,3619	0,4235	0,4000	0,3789	0,3723	0,3925
$(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT$	0,4656	0,4127	0,3816	0,3566	0,3269	0,4274
$\lambda_{12} - \lambda_{11}$, cal	221,63	267,77	260,87	254,65	257,60	240,36
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$, cal	285,14	260,93	248,85	239,63	226,18	261,71
V_1^L, cm³/mol	168,08	170,19	172,37	174,65	176,99	168,08
V_2^L, cm³/mol	90,54	91,68	92,86	94,06	95,3	90,54
B_{11}, cm³/mol	−2656,55	−2420,16	2218,50	−2044,38	−1892,42	−2656,55
B_{22}, cm³/mol	−1387,74	−1269,97	−1169,23	−1082,02	−1005,69	−1387,74
δ, cm³/mol	134,31	121,22	110,01	100,28	91,69	134,31
Eroarea-standard,	0,282272	0,425683	0,450256	0,051532	0,355638	11,46406
Q_p %	0,238	0,266	0,274	0,131	0,298	0,598

* Calcul cu metoda Hooke-Jeeves
** Valori la $T = 308,16$ K

(200—300 cm³/mol) aduce însă valori sensibil diferite ale parametrilor Wilson.

Precizia corelației poate fi urmărită din valorile Q_p și ale erorii-standard, $(Q_p/N - 2)^{1/2}$ din ultimele linii ale tabelului 4.

După cum se observă, convergența este ceva mai bună în cazul utilizării metodei Powell.

Tabelul 5 prezintă valorile parametrilor calculați la diferite temperaturi pentru sistemul propenă-propan.

Acest sistem prezintă mici abateri de la idealitate în faza lichidă, dar abateri mai mari în fază de vapori.

Rezultatele studiului sistemului izooctan-benzen [23] sînt redate în tabelul 6. În ultima coloană a tabelului se dau și valorile parametrilor obținuți în urma unei corelări simultane a datelor de la toate cele cinci temperaturi. Se observă că valorile $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ obținute în această corelare sînt practic valori medii ale celor calculate pentru fiecare temperatură separat.

Se poate conclude că metoda prezentată în această lucrare permite o bună corelare a datelor de echilibru lichid-vapori în sisteme binare la presiuni joase, fiind comparabilă ca posibilități cu metodele similare din literatura de specialitate (de exemplu [2, 7, 12, 24]).

Notații

A — constantă în ecuația (20)
a — constantă Redlich-Kwong (ec. 26,27) și Redlich-Kwong-Soave (ec. 28,29)
B — constantă în ec. (20), coeficient secund virial (ec. 24, 25)
b — constantă Redlich-Kwong (ec. 26, 27) și Redlich-Kwong-Soave (ec. 28, 29)
C — constantă în ec. (19, 20)

c — număr de componenţi
f — fugacitate
G — entalpie liberă
N — număr de date experimentale (perechi $X-P$) corelate
n_i — număr de moli din component i
P, P_c — presiune, respectiv presiune critică
Q_p — funcţie definită cu ec. (9)
R — constanta gazelor
T, T_c — temperatura, respectiv temperatura critică
V_c — volumul critic
V_i, $\bar{V}_i$ — volum molar (intensiv), respectiv parţial molar
v — volum total (extensiv)
Z — factor de compresibilitate (ec. 23)
X_i — fracţia molară în faza lichidă
Y_i — fracţia molară în faza vapori
γ_i — coeficient de activitate
δ — parametru dat de coeficienţii viriali secunzi (tabelul 4)
η — factor reflectînd tendinţa de asociere a unui component
Λ — parametru Wilson (ec. 12)
λ — parametru de interacţiune Wilson (ec. 12)
μ_i — potenţial chimic, moment de dipol
φ_i — coeficient de fugacitate
ω — factor acentric Pitzer
ω_H — factor acentric al corespondentului homomorf al unui compus polar

Bibliografie

1. HÁLÁ, E., PICK, J., FRIED, V., VILIM, O., „Vapour-Liquid Equilibrium", Pergamon, Oxford, 1967.
2. PRAUSNITZ, J. M., ECKERT, C. A., ORYE, R. V., O'CONNEL, J. P., „Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, N. J., 1967.
3. PRAUSNITZ, J. M., CHUEH, P. L., „Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, N. J., 1968.
4. PRAUSNITZ, J. M., „Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, N. J., 1969.
5. RENON, H., ASSELINEAU, L., COHEN, G., RAIMBAULT, C., „Calcul sur ordinateur des equilibres liquide-vapeur et liquide-liquide", Technip, Paris, 1971.
6. KAFAROV, V., „Fundamentals of Mass Transfer", Mir Publ., Moskow, 1975.
7. GOTHARD, F. A., „Echilibre lichid-vapori", Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1975.
8. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V., SORESCU, GH., „Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie", Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
9. PETER, S., Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., **81**, 1977, p. 950.
10. ONKEN, U., Chem. Ing. Tech., **50**, 1978, p. 760.
11. HEIDEMANN, R. A., AIChEJ., **20**, 1974, p. 847.
12. BARKER, J. A., Australian J. Chem., **6**, 1953, p. 207.
13. PRIGOGINE, I., DEFAY, R., „Chemische Thermodynamik", VEB Dtsch. I. Vlg., Leipzig, 1962.
14. GEANĂ, D., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 1171.
15. HENLEY, E. J., ROSEN, E. M., „Material and Energy Balance Computations", J. Wiley, New York, 1969.
16. WILSON, G. M., J. Am. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 127.
17. CENUŞE, Z., „Caracterizarea termodinamică a soluţiilor reale prin metoda tensiunilor de vapori", Teză de doctorat, I.P.B., 1976.
18. DUMITRU, V., „Programare neliniară", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975.
19. REDLICH, O., KWONG, J. N. S., Chem. Rev., **44**, 1949, p. 233.
20. SOAVE, G., Chem. Eng. Sci., **27**, 1972, p. 1197.
21. SEVERNS, W. H., SESONSKE, A., PERRY, R. H., PIGFORD, R. L., AIChEJ., **1**, 1955, p. 401.
22. REAMER, H. H., SAGE, B. H., Ind. Eng. Chem., **43**, 1957, p. 1628
23. WEISSMAN, S., WOOD, S. E., J. Chem. Phys., **32**, 1960, p. 1153.
24. LIPKOVICS, R., ANDREESCU, GH., IORDACHE, I., MIHĂILESCU, M., ANTONESCU, I., Rev. Chim., **27**, 1976, p. 754; **30**, 1979, p. 999.

Intrat în redacţie: 21. V. 1980

* * *

recenzie

* * * Synthetic gems. Production techniques. **Pietre preţioase sintetice. Tehnici de obţinere.** Editată de L. H. Yaverbaum. Ed. Noyes Data Corp. Park Ridge, New York, 1980, 350 pag.

Această carte reprezintă o nouă ediţie a volumului apărut în 1973, în care au fost introduse numeroase date noi, realizări tehnice recente determinate de interesul crescînd pentru realizarea prin sinteză chimică a pietrelor preţioase atît pentru scopuri industriale, cît şi pentru bijuterii. Lucrarea cuprinde o trecere în revistă a procedeelor tehnologice brevetate în Statele Unite ale Americii pînă în aprilie 1979 şi este împărţită în opt capitole. Primul capitol „Corundum" se referă la creşterea cristalelor prin procedeul Verneuil propus încă din 1911 pentru obţinerea safirelor sintetice, prezentîndu-se apoi principalele modificări şi perfecţionări ale acestui procedeu descrise în brevetele S.U.A. pînă în 1977. În acelaşi capitol se tratează problemele legate de tratarea suprafeţei crlstalelor şi schimbarea culorii la temperaturi înalte.

În capitolul 2 se prezintă procedeele referitoare la obţinerea cristalelor striate de corundum şi rutil, menţinîndu-se principalele caracteristici tehnologice de lucru. Capitolul 3 se referă la procedeele de tratare a oxidului de titan cu oxizi de vanadiu, crom, galiu, cobalt, nichel, tungsten, beriliu, molibden şi uraniu pentru obţinerea unor cristale de diferite culori. În mod similar se tratează în capitolele patru şi cinci sinteza compuşilor de stronţiu şi cristalelor de granate definite prin formule empirice de silicaţi de aluminiu şi Mg, Fe, Mn, Ca, Cr, Na, K, Ti în diferite proporţii.

Capitolul şase conţine descrierea procedeelor brevetate pentru sinteza unor cristale diverse cum ar fi de exemplu cristalele de ametist, alexandrit, jad, opal, citrin, ş.a. Ultimele două capitole, care reprezintă două treimi din volumul întregii lucrări, se referă la procedeele de sinteză a diamantelor, procedee cu un grad sporit de complexitate şi condiţii tehnologice mult mai dificile în ceea ce priveşte în special temperaturile şi presiunile de lucru.

Pentru multe dintre procedeele descrise se indică schemele de principiu ale aparaturii specifice utilizate, structuri de cristale, curbe de variaţie a principalilor parametrii tehnologici, scheme de flux, compoziţii şi formule chimice.

Prin apariţia acestei noi lucrări, cunoscuta colecţie „Chemical Technology Review", care a ajuns la lucrarea Nr. 149, pune la dispoziţia specialiştilor o foarte bună sursă de informare prezentată la un nivel ştiinţific.

P. GH. ZUGRĂVESCU

ECATERINA JURCONI

Studiu cinetic comparativ al reacțiilor de descompunere a complecșilor oxalici de Mn(III)

C.Z. 547.461.2—386

S-a studiat comportarea cinetică în soluție a $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(C_2O_4)_2H_2O\ OH]^{2-}$, și $[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2]^{3-}$. Descompunerea termică a acestor complecși permite o tratare unitară a cineticii și mecanismului de reacție. S-a confirmat mecanismul de acvatizare ce implică radicali liberi.

The kinetic behaviour in solutions of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(C_2O_4)_2H_2OOH]^{2-}$ and $[Mn(C_2O_4)_2(OH_2)]^{3-}$ was studied. The thermal decomposition of these complexes permits an unitary treatment of the reaction mechanism and kinetics. The aquation mechanism which involves free radicals was confirmed.

Исследовалось кинетическое поведение растворов $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(C_2O_4)_2H_2OOH]^{2-}$, $[Mn(C_2O_4)_2(OH)_2]^{3-}$. Разработана единая трактовка кинетики и механизма реакции термического разложения этих комплексных соединений. Был подтвержден механизм гидратации (сольватации), включающий свободные радикалы в качестве посредников реакции.

Studiul combinațiilor complexe sau coordinative, care a determinat „renașterea chimiei anorganice" a înregistrat o dezvoltare considerabilă, caracterizată de trei etape importante: etapa structurală, ale cărei preocupări au fost îndreptate asupra naturii legăturii chimice și stereochimiei acestor combinații, etapa termodinamică, interesată în determinarea constantelor energetice și de echilibru și etapa consacrată studiilor de cinetică și mecanism ale reacțiilor complecșilor. Folosind rezultatele cercetărilor privind structura și reactivitatea complecșilor octaedrici, studiile de cinetică chimică ale complecșilor oxalici ai metalelor tranziționale aduc contribuții interesante la caracterizarea sub toate aspectele a acestei clase de compuși.

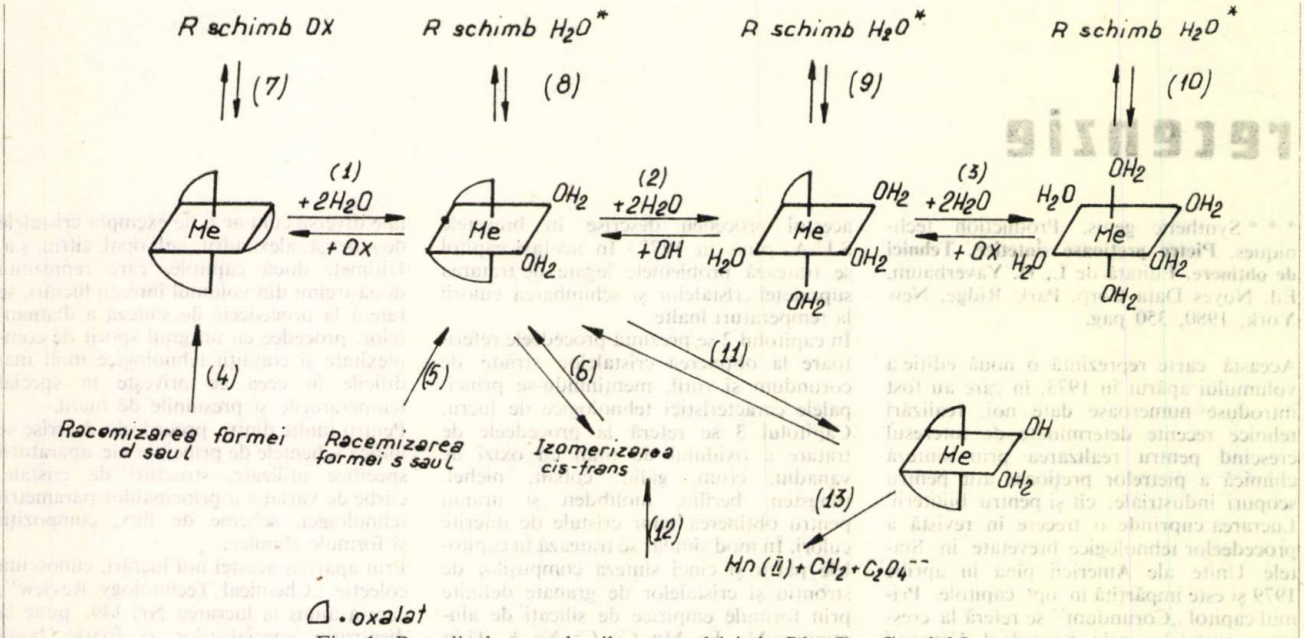


Fig. 1. Reacții ale complecșilor octaedrici de Rh, Cr, Co și Mn.

Dr. ing. ECATERINA JURCONI, Institutul politehnic – București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

În figura 1 este redată schematic varietatea de reacţii care pot avea loc într-un astfel de sistem. Etapele 1—10 sînt valabile pentru complecşii de Cr(III) şi Rh(III), care prezintă o stabilitate termică remarcabilă, iar pentru complecşii corespunzători de Co(III) şi Mn(III) etapele: 1, 4—8, şi 11—13, deoarece aceşti complecşi spre deosebire de primii, suferă oxidoreduceri intramoleculare, conducînd la produse finale, oxalatul de Me(II) şi CO_2. Datorită acestei diferenţe de comportare dintre complecşii de Cr(III) şi Rh(III) pe de o parte şi cei de Co(III) şi Mn(III) pe de altă parte, studiile cinetice au fost canalizate în două direcţii: pentru complecşii stabili termic (cei de Cr şi Rh) au fost posibile studii de acvatizare (hidroliză) [1—8], precum şi ale reacţiilor inverse, de anionare [9, 10]. De asemenea, au fost studiate reacţiile respective de izomerizare şi racemizare [11].

Pentru complecşii de Co şi Mn studiile de acvatizare, anionare şi izomerizare sînt mult mai dificile, datorită complicării sistemului cu procesele de transfer intramolecular de electroni. De aceea, în studiul acestor complecşi s-a făcut uneori apel la analogia chimică cu complecşii corespunzători mai stabili, de Cr şi Rh. Din acelaşi motiv cele mai multe lucrări referitoare la complecşii de Mn(III) [12—14] au tratat global cinetica descompunerii acestora fără a intra în detalii referitoare la mecanism.

Scopul acestei lucrări de sinteză este de a caracteriza, pe baza unor rezultate publicate anterior, cinetica şi mecanismul descompunerii termice a unor complecşi oxalici de Mn(III) în soluţie. Aceşti complecşi se descompun termic atît în soluţia apoasă [15—17], cît şi în amestecuri de apă—solvent aprotic [8, 9], final rezultînd Mn(II) ,CO_2 şi $C_2O_4^{2-}$. Descompunerea termică decurge printr-un mecanism de acvatizare care implică procese redox intra şi intermoleculare, ilustrat mai jos pentru complexul dioxalic de Mn(III):

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_3O^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Mn(C_2O_4)OC_2O_3(H_2O)_2(H_3O)] \text{ rapid} \quad (1)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_2O \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons [Mn(C_2O_4)OC_2O_3(H_2O)_3]^- \text{ rapid} \quad (2)$$

$$[Mn(C_2O_4)OC_2O_3(H_2O)_2H_3O] + H_2O \rightarrow MnC_2O_4 +$$
$$+ C_2O_4^{\cdot -} + 3\ H_2O + H_3O \text{ lent} \quad (3)$$

$$[Mn(C_2O_4)OC_2O_3(H_2O)_3]^- + H_2O \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{\cdot -} +$$
$$+ 4\ H_2O \text{ lent} \quad (4)$$

$$2[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + 2C_2O_4^{\cdot -} \rightarrow 2MnC_2O_4 + 2\ CO_2 +$$
$$+ 2C_2O_4^{2-} + 4H_2O \text{ rapid} \quad (5)$$

Primele două etape sînt preechilibre rapide de protonare, respectiv acvatizare, a ionului dioxalic de Mn(III) care constau în pătrunderea ionului H_3O^+ (sau a moleculei de H_2O) în sfera de coordinaţie a complexului, prin desprinderea unei grupări oxalice dintr-un punct de coordinaţie şi formarea speciilor monodentate. În următoarele două etape se produce acvatizarea complecşilor intermediari. Se constată că în acest caz acvatizarea se complică prin procese de oxireducere intramoleculară, datorate transferului de sarcină de la O^- al ligandului oxalic monodentat la ionul central de Mn^{3+}, care duc la apariţia Mn(II) şi a ion radicalilor liberi $C_2O_4^{\cdot -}$. Ultima etapă implică atacul $C_2O_4^{\cdot -}$ asupra substratului, printr-un proces redox intermolecular, rezultînd produse finale de reacţie. Aşadar acvatizarea oxalaţilor complecşi de Mn(III) duce la descompunerea lor redox printr-un mecanism radicalic.

În soluţii apoase acide ($pH < 4$), descompunerea redox a complecşilor studiaţi este catalizată specific de ionii de hidrogen, rezultatele experimentale arătînd dependenţe similare ale logaritmului constantei de viteză în funcţie de pH [15, 16]. Mecanismul de cataliză acidă este de tip A-2, adică constă dintr-un preechilibru de protonare a substratului (etapa 1) urmat de acvatizarea complexului intermediar protonat (etapa 3) ca etapă limitativă de viteză.

În soluţii apoase slab acide ($pH > 4$) şi amestecuri apă-solvent aprotic [18, 19], treapta determinantă de viteză din mecanismul complecşilor de Mn(III) studiaţi este reacţia dintre ionul complex acvatizat şi dipolul de apă (etapa 4). În primul caz [15, 16] această etapă lentă caracterizează zona necatalizată de ionii de hidrogen a dependenţei log k funcţie de pH. În cazul amestecurilor H_2O—DMF [18] şi H_2O—DMSO [19], scăderea sistematică a constantei de viteză pe măsura scăderii concentraţiei apei din solventul mixt folosit, precum şi verificarea unor ecuaţii tipice pentru reacţiile ion-dipol (ecuaţia lui Amis, Laidler-Eyring) sînt argumente în favoarea acestei etape ca treaptă limitativă de viteză din mecanismul de reacţie propus.

Etapele rapide ale mecanismului de reacţie, preechilibrele de acvatizare şi protonare, au fost evidenţiate pentru prima dată [20] printr-o tehnică specifică, metoda saltului de temperatură. Aceste studii au permis obţinerea unor informaţii calitative referitoare la existenţa acestor preechilibre, determinări cantitative nefiind posibile datorită descompunerii termice a complecşilor chiar în timpul experimentului de salt de temperatură.

Pentru a caracteriza cît mai complet mecanismul de reacţie propus, o serie de experimente au avut drept scop punerea în evidenţă a intermediarului activ din descompunerea redox a complecşilor studiaţi şi anume a radicalului $C_2O_4^{\cdot -}$. Astfel, reducerea $HgCl_2$ la Hg_2Cl_2 în mediul de reacţie confirmă prezenţa unor radicali cu proprietăţi reducătoare. Diferenţa dintre constanta de viteză determinată în aer şi în gaz inert ($k_{argon} = 1{,}5\ k_{aer}$) pledează pentru mecanismul radicalic. Apariţia H_2O_2 în soluţiile de complex în prezenţa oxigenului atmosferic şi efectul catalitic al Mn(II) asupra descompunerii complecşilor, precum şi asupra apariţiei H_2O_2 au fost explicate [16] tot prin prezenţa în sistem a $C_2O_4^{\cdot -}$. Acrilonitrilul polimerizează la adaosul de soluţie de sare complexă, ceea ce indică existenţa unui radical activ.

În toate cazurile studiate de autori descompunerea termică a complecşilor verifică o cinetică de ordinul I în raport cu concentraţia Mn(III), iar viteza specifică experimentală este dată de produsul dintre constanta preechilibrului rapid de protonare (cazul soluţiilor apoase [15, 16], regiunea catalizată) sau acvatizare (cazul soluţiilor apoase, regiunea necatalizată şi al amestecurilor de solvenţi) şi constanta de viteză pseudomonomoleculară a treptei determinante de viteza:

$$K_{obs} = K_1 k_3 \text{ sau } k_{obs} = K_2 k_4 \quad (6)$$

Privind în ansamblu mecanismul și cinetica descompunerii complecșilor oxalici de Mn(III) se remarcă rolul deosebit pe care apa îl are în transformările chimice din aceste sisteme. Apa are un dublu rol: cel de solvent și cel de participant activ la reacție. Astfel, moleculele de apă sînt implicate în etapele rapide (preechilibrele de protonare și acvatizare) și în cele lente (acvatizarea complecșilor intermediari) ale mecanismului de reacție, în procesele de disociere ale complecșilor (disocierea acidă a diacvocomplexului [17] în baza sa conjugată, hidroxoacvocomplexul) și în reacții de substituție nucleofilă (echilibrul trioxalo-dioxalo [16]).

Rezultatele interesante s-au obținut din studiul descompunerii complexului dioxalic în amestecuri apă-solvent aprotic [18, 19]. Aceste cercetări au arătat, pe de o parte, interdependența dintre proprietățile fizice ale solventului și comportarea cinetică a sistemului, iar pe de altă parte, au scos la iveală efecte de solvent care au constituit argumente pentru mecanismul de reacție propus. Parametrii de activare: E_a, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ și $\Delta G^{\neq}$ sînt cei sensibili la efecte de solvent. Astfel, în ambele amestecuri studiate, H_2O—DMF și H_2O—DMSO, parametrii E_a, $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ prezintă o comportare de extrem, pe cînd $\Delta G^{\neq}$ este o funcție continuă de compoziția solventului. Între $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ există relații izocinetice aproximative (panta dreptelor mai mică decît unu), iar corespunzător relațiilor izocinetice s-au evidențiat temperaturi izocinetice (circa — 2,4 și 45,5° pentru amestecuri H_2O—DMF și circa 6 și 40° pentru H_2O—DMSO). Important este faptul că punctul de extrem pentru parametrii cinetici se atinge pentru acea compoziție a solventului (aproximativ 60% solvent aprotic) pentru care anumite proprietăți fizice (densitate, viscozitate, constantă dielectrică de exces) trec printr-un extrem, compoziție care corespunde formării agregatelor moleculare cu structuri preferențiale [21].

Stabilirea cineticii și mecanismului descompunerii termice în soluție a complecșilor oxalici de Mn(III) a permis studiul utilizării practice a acestora în procese de floculare adsorbtivă și coagulare prin sensibilizare a impurităților organice existente în apele de rîu folosite în cazanele termocentralelor [22] obținîndu-se rezultate îmbunătățite față de metodele clasice de purificare.

În concluzie, studiul comparativ al reacțiilor de descompunere termică în soluție a unor complecși oxalici de Mn(III) evidențiază trăsăturile comune ale cineticii și mecanismului de reacții (ordinul I de reacție în raport cu concentrația complexului de Mn(III), mecanismul radicalic de acvatizare al descompunerii redox a complecșilor studiați etc.), precum și particularitățile comportării cinetice a complecșilor datorate influenței mediului de reacție asupra vitezei lor de descompunere.

Bibliografie

1. KRISHNAMURTY, K. V. și HARRIS, G. M., J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 346.
2. BARTON, D. și HARRIS, G. M., Inorg. Chem. **I**, 1963, p. 251.
3. SCHLÄFER, H. L și TAUSCH, W., Essays in Coordination Chemistry, 1962, p. 179.
4. BANERJEA, D. și MOHAN, M. S. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1964, p. 613.
5. BANNERJEA, D. și MOHAN M. S., Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1965, p. 1643.
6. KELM, H. și HARRIS, G. M., Z. Phys. Chem., **68**, 1969, p. 8.
7. KRUSZYNA, H. și MILBURN, R. Inorg. Chem., **10**, 1971, p. 1578.
8. ROWAN, N. S., MILBURN, R. și HOFFMAN, M., Inorg. Chem., **11**, 1972, p. 2272.
9. HAMM, R. E și DAVIS, R. J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 3035.
10. HAMM, R. E și PERKINS, E. J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 2083.
11. KELM, H. Teză de doctorat, 1965.
12. TAUBE, H., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 1216.
13. WRONSKA, M. și ERNST, T., Z. Phys. Chem. **244**, 1970, p. 144.
14. Idem, Rocz. Chem. **46**, 1972, p. 643.
15. ONCESCU, T. și JURCONI, E. Rev. Roumaine Chim. **22**, 1977, p.69.
16. ONCESCU, T. și JURCONI., E, Rev. Roumaine Chim. **22**, 1977, p. 1471.
17. JURCONI, E., Rev. de chim. **28**, nr. 7, 1977, p. 645.
18. ONCESCU, T. și JURCONI, E., Rev. Roumaine. Chim. **21**, 1976, p. 805.
19. ONCESCU, T. și JURCONI E, Rev. Roumaine Chim. **21**, 1976, p. 985.
20. ONCESCU, T. și JURCONI, E., Rev. de Chim. 31, nr. 7, 1980, p. 702.
21. ONCESCU, T., și JURCONI, E., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1971, p. 1033.
22. JURCONI, E., MAFTEI, M., CHIOREANU-PILLAT, C. și CHIOREANU, D., Rev. de Chim. **30**, nr. 10, 1979, p. 995.

Intrat în redacție: 20. III. 1980.

* * *

brevet

LUBRIFIANT PENTRU PRELUCRAREA LA RECE A ȚEVILOR, BARELOR ȘI SÎRMELOR

Brevet R.S.R. 71970

Invenția se referă la un lubrifiant pentru laminarea și tragerea la rece a țevilor, tragerea la rece a barelor și trefilarea sîrmelor.

Lubrifiantul este constituit dintr-o soluție de 20—35 părți greutate clorcauciuc poliizoprenic; 6—10 părți parafină clorurată cu 42—70% clor; 475 părți greutate tetraclorură de carbon. Depunerea lubrifiantului pe suprafața produselor se realizează prin stropire sau prin imersie într-o baie a cărei temperatură poate fi cuprinsă între 10 și 70°C.

Lubrifiantul prezintă avantajul că se poate folosi pentru tragerea țevilor din oțeluri carbon, aliate și inoxidabile, ca și pentru tragerea barelor din aceleași oțeluri, fără a fi necesară depunerea prealabilă a unor purtători de lubrifiant.

Dosar: 90955 Int. Cl.: C 10 M 1/30
Data înregistrării: 07.07.1977 Titular: Institutul de cercetări
Data publicării: 06.10.1980 metalurgice-București.

LAURENȚIU FILIPESCU
MĂLINA CREȚU
MIHAELA MOCIOI
ANA ZAHARIA

Mecanismul nucleației carbonatului de calciu din soluții concentrate de azotat de amoniu

C.Z. 66.065.58:661.837

Lucrarea prezintă principalele probleme legate de mecanismul nucleației carbonatului de calciu din soluții saline. Printre factorii discutați sînt concentrația azotatului de amoniu, conținutul de amoniac liber și fosfor, stabilitatea și transformarea fazei solide. Sînt evidențiate cîteva aspecte semnificative privind etapa de conversie a azotatului de calciu în tehnologia îngrășămintelor complexe.

Several aspects of calcium carbonate nucleation from saline solutions and its mechanism are presented. Among the factors discussed are ammonium nitrate concentration, free ammonia and phosphorus content stability and solid phase transformations. Some meaningful suggestions concerning the calcium nitrate conversion step in the complex fertilizer technology are emphasized.

В работе представлены главные аспекты механизма нуклеации карбоната кальция в солевых растворах. Среди обсуждаемых факторов — концентрация азотнокислого аммония, содержание свободного аммиака и фосфора, стабильность и превращение твердой фазы. Подчеркиваются некоторые показательные аспекты этапа превращения азотнокислого кальция в технологии получения комплексных удобрений.

Cristalizarea sărurilor din soluții este un proces care decurge în două etape: formarea nucleelor și creșterea acestora din soluția suprasaturată.

Ambele etape au loc simultan și sînt controlate de nivelul suprasaturației. În general dimensiunea medie și distribuția dimensiunilor particulelor sînt determinate de raportul vitezelor etapelor componente ale procesului.

În cazul carbonatului de calciu, procesul propriu-zis de cristalizare este însoțit de aglomerarea particulelor și transformarea polimorfă a precipitatului. În soluții apoase, la concentrații ridicate și foarte ridicate (1—2 moli/l) ale reactanților, precipitarea carbonatului de calciu este însoțită de un proces de aglomerare a nucleelor primare [1].

N a k a i și N a k a m a r u [2] au arătat că nucleele primare, cu diametre de aproximativ 0,3 μm, cresc prin agregare și redizolvare parțială într-un interval de ordinul minutelor, după care procesul atinge un echilibru dinamic.

Scăderea concentrației reactanților determină creșterea dimensiunii agregatelor, iar creșterea concentrației și a intensității agitării scurtează timpul necesar atingerii stării de echilibru. Este important de reținut că agregarea și îmbătrînirea (aging, ripening) au loc la nivelul nucleelor cu dimensiunea mai mare decît diametrul critic. P a c k t e r și U p p a l a d i n i [3] au găsit că, la concentrații medii, procesul de creștere are loc numai la suprafața nucleelor (sau cristalitelor) formate în timpul perioadei de inducție și că numai un număr redus de nuclee apar după ce procesul de creștere a început. Astfel numărul de cristale, la eliminarea totală a suprasaturației, este egal cu numărul de nuclee la sfîrșitul perioadei de inducție. Asamblarea nucleelor în perioada de inducție are loc prin agregare la nivelul moleculelor și asociațiilor de molecule, în trepte, după o cinetică diferită de cea a creșterii după atingerea dimensiunii critice [4].

Creșterea nucleelor prin agregare în timpul perioadei de inducție și agregarea particulelor mai mari decît dimensiunea critică a nucleului stabil sînt procese net diferite ale procesului global de precipitare.

În procesele industriale, precipitarea carbonatului de calciu are loc la suprasaturații ridicate, iar conform teoriei se prevăd ordine cinetice ale vitezei de nucleație mult mai mari decît ale vitezei de creștere. Ca urmare, întregul proces de cristalizare este controlat de viteza de nucleație. Această dependență rămîne valabilă chiar și atunci cînd mecanismul procesului include transformarea polimorfă a precipitatului și aglomerarea particulelor inițiale.

M u l l i n [5] a demonstrat că există o densitate limită a nucleelor inițiale, pentru care procesul de aglomerare atinge o viteză maximă. Determinarea acestui maxim și corelarea cu parametrii procesului de precipitare a $CaCO_3$ din soluții de azotat de amoniu, nu sînt cunoscute deși această informație este utilă conducerii procesului de conversie a $Ca(NO_3)_2$ în industria îngrășămintelor complexe.

Dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, ing. MĂLINA CREȚU, ing. MIHAELA MOCIOI și dr. ing. ANA ZAHARIA, Institutul politehnic, București. Facultatea de tehnologie chimică.

În această lucrare s-a urmărit evidenţierea mecanismului de precipitare a $CaCO_3$ din soluţii concentrate de NH_4NO_3 şi stabilirea influenţei amoniacului liber şi al P_2O_5, asupra vitezei de nucleaţie.

Partea experimentală

Studiul a fost axat pe determinări de viteze de nucleaţie, în condiţii apropiate de cele din instalaţia industrială, luînd în consideraţie numai etapa iniţială de formare a nucleelor primare, la valori moderate ale suprasaturaţiei.

Condiţiile experimentale au fost următoarele:

— mediul de reacţie: NH_4NO_3 60% (*p*H iniţial 5)

— temperatura, 60°C;

— agitarea, 600 rot/min;

— pentru prepararea soluţiilor saturate s-au utilizat reactivi $Ca(NO_3)_2$ 0,5 mol/l; $(NH_4)_2CO_3$ 0,5 mol/l; P_2O_5 sub formă de KH_2PO_4 4,55 g/l; NH_3 100 g/l în soluţie NH_4NO_3 60%. Ordinea de adăugare a fost totdeauna aceeaşi, ultimul reactant fiind $(NH_4)_2CO_3$.

— concentraţia amoniacului liber, 0 g/l şi 5 g/l;

— concentraţia P_2O_5 : 0,05—0,2% P în raport cu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Toate aceste condiţii au fost stabilite prin teste preliminare, care în final au condus la o tehnică de lucru adecvată pentru obţinerea rezultatelor cu un grad acceptabil de reproductibilitate.

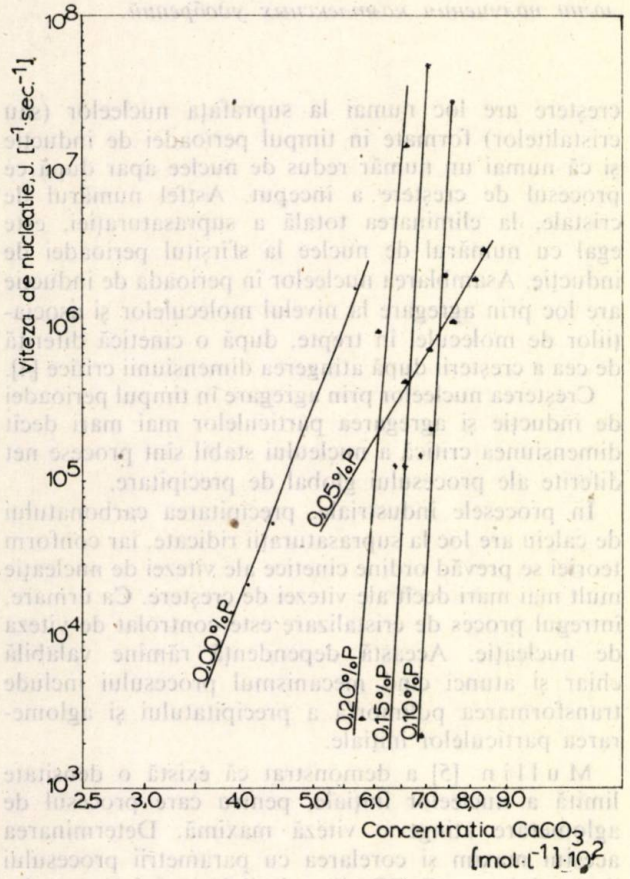


Fig. 1. Viteza de nucleaţie în funcţie de concentraţia reală a carbonatului de calciu. Conţinutul de amoniac liber în soluţia de NH_4NO_3 60%, 0 g/l (*p*H = 5).

Practic s-a determinat timpul de inducţie, adică timpul scurs între momentul realizării unei suprasaturaţii cunoscute şi momentul apariţiei cristalelor vizibile şi numărul de cristale formate pe unitatea de volum. Această ultimă determinare a fost efectuată în modul următor:

— după nucleaţia $CaCO_3$, probele au fost agitate ~ 2 ore pentru eliminarea avansată a suprasaturaţiei;

— o cotă parte de suspensie (o serie de probe au necesitat îngroşarea suspensiei) a fost diluată la 500 ml cu o soluţie 0,2% $CaCl_2$ saturată cu $CaCO_3$. Diluarea a fost necesară pentru a nu permite aglomerarea particulelor;

— numărul de particule a fost determinat cu ajutorul numărătorului Coulter, calibrat pentru soluţia de diluare;

— au fost luate în consideraţie numai particulele cu diametrul mai mare de 7,5 μm, întrucît particulele formate prin nucleaţie secundară, în timpul de eliminare a suprasaturaţiei, nu au putut depăşi această dimensiune;

— cunoscînd numărul de particule formate în unitatea de volum de suspensie şi timpul de inducţie, s-a calculat viteza de nucleaţie.

Testele au fost repetate de mai multe ori pentru o mediere acceptabilă a rezultatelor.

Rezultatele obţinute nu sînt riguros precise. Numărul de particule în suspensie a fost determinat cu aproximaţii grosiere, introduse de îngroşarea prealabilă a suspensiei, diluarea suspensiei şi aglomerarea particulelor fine în cîmpul electric al aparatului de numărare.

Separarea fazei solide din soluţia-mumă în vederea numărării particulelor ar fi implicat erori mai mari, datorate transformărilor de fază, aglomerării şi creşterii intercristaline. De asemenea, reducerea raportului de diluare nu este posibilă, datorită conductibilităţii electrice a soluţiei de azotat de amoniu, mai ridicate decît cea impusă de tehnica de măsurare.

Rezultate experimentale şi discuţii

Conform datelor publicate de Packter [4] pentru precipitarea $CaCO_3$ din soluţii apoase, constanta vitezei de nucleaţie nu depinde de dimensiunea critică a nucleului stabil şi deci de suprasaturaţie. Ca urmare, viteza de nucleaţie variază în funcţie de concentraţia reală a carbonatului de calciu după o relaţie de tipul:

$$J = k_g C^p \qquad (1)$$

unde:

J este viteza de nucleaţie, $l^{-1} \cdot s^{-1}$;

k_g — constanta vitezei de nucleaţie;

C — concentraţia $CaCO_3$, $mol \cdot l^{-1}$;

p — ordinul cinetic global de nucleaţie.

Logaritmînd ecuaţia (1) şi reprezentînd grafic datele experimentale în coordonate lg J — lg C, s-au obţinut figurile 1 şi 2. Atît în mediu neutru (fig. 1) cît şi în mediu alcalin (fig. 2) rezultatele sînt corelate satisfăcător de relaţia (1). În absenţa P_2O_5 coeficienţii de corelaţie variază între 0,97 şi 0,99, coborînd la 0,9—0,95 odată cu creşterea conţinutului de P_2O_5 în mediu alcalin şi sub 0,9 în mediu neutru. Precizia rezul-

tatelor nu permite o apreciere cantitativă a efectului P_2O_5, însă este cert că abaterile de la tipul de dependenţă impus de relaţia (1) sînt mai puternice în mediu neutru, probabil datorită gradului mai mic de adsorbţie a P_2O_5 pe suprafaţa precipitatului [6].

Constantele k_j şi p ale ecuaţiei 1, calculate din figurile 1 şi 2, sînt prezentate în tabelele 1 şi 2. Cu ajutorul acestor date se pot evalua principalele particularităţi ale procesului de nucleaţie analizat.

Tabelul 1

CONSTANTELE ECUAŢIEI 1. CONŢINUTUL DE AMONIAC LIBER. 0 g/l

Nr. crt.	Conţinutul de P_2O_5 (P % în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)	Ordinul cinetic, p	Constanta vitezei de nucleaţie, k_j
1	0,00	12,7	$9,8 \times 10^{21}$
2	0,05	8,3	$2,5 \times 10^{15}$
3	0,10	91,0	$2,4 \times 10^{109}$
4	0,15	91,0	$4,3 \times 10^{112}$
5	0,20	91,0	$3,3 \times 10^{116}$

Tabelul 2

CONSTANTELE ECUAŢIEI 1. CONŢINUTUL DE AMONIAC LIBER. 5 g/l

Nr. crt.	Conţinutul de P_2O_5 (P % în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)	Ordinul cinetic p	Constanta vitezei de nucleaţie k_j
1	0,00	9,2	$3,8 \times 10^{20}$
2	0,05	9,5	$9,6 \times 10^{18}$
3	0,10	31,4	$3,9 \times 10^{48}$
4	0,15	31,4	$5,2 \times 10^{49}$
5	0,20	31,4	$5,2 \times 10^{50}$

La concentraţii ale carbonatului de calciu mai mici ca 10^{-1} mol·l^{-1} prezenţa amoniacului liber măreşte viteza de nucleaţie, deşi ordinul cinetic al procesului este mai mic. Inversarea celor două viteze are loc în domeniul concentraţiilor mari la care nucleaţia are loc fără interval aparent de inducţie.

Concentraţiile mici de P_2O_5 (sub 0,05% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) modifică cinetica procesului prin intermediul ordinului cinetic. Reducerea sensibilă a vitezei de nucleaţie, precum şi ordinul cinetic practic acelaşi, la un conţinut de amoniac liber de 5 g/l, arată că mecanismul propriu-zis al asamblării nucleului stabil rămîne neschimbat. Prezenţa P_2O_5 modifică numai viteza uneia sau mai multor etape ale asamblării nucleului stabil, fără a altera şi viteza de creştere a acestuia.

Creşterea conţinutului de P_2O_5 măreşte puternic viteza de nucleaţie, ordinele cinetice devenind de cîteva ori mai mari. Faptul că dependenţa lg $J \rightarrow$ lg C

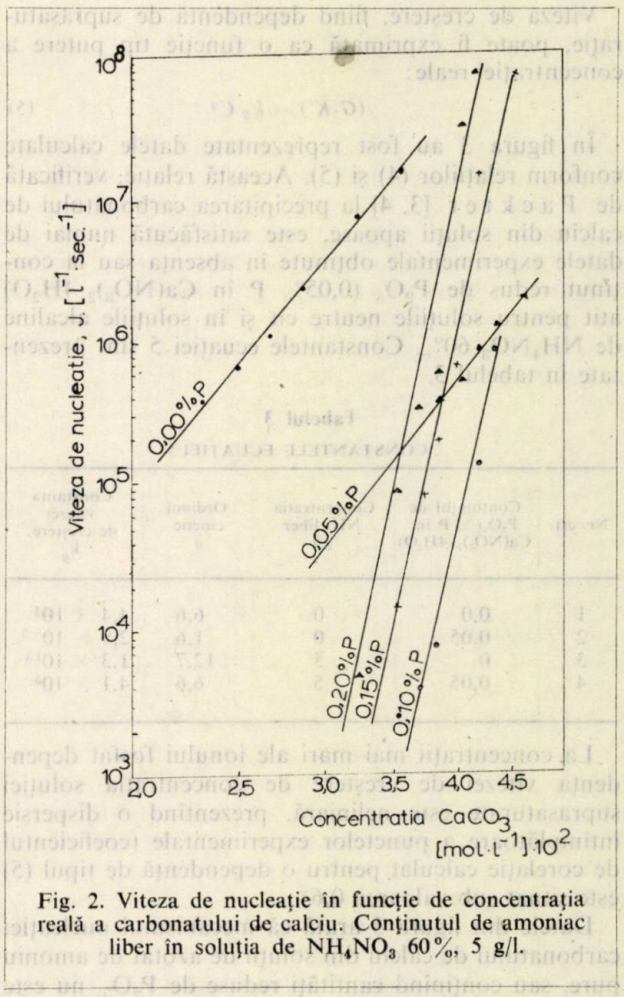


Fig. 2. Viteza de nucleaţie în funcţie de concentraţia reală a carbonatului de calciu. Conţinutul de amoniac liber în soluţia de NH_4NO_3 60%, 5 g/l.

păstrează aceeaşi pantă pentru 3 concentraţii diferite ale P_2O_5 arată o schimbare de mecanism, produsă după ce concentraţia ionului fosfat a depăşit o valoare critică. Trebuie menţionat că în toate cazurile cantitatea de P_2O_5 prezentă se găseşte complet dizolvată în faza lichidă şi deci acţiunea ionului fosfat are loc la nivelul clusterilor formaţi în soluţia suprasaturată, şi nu prin formarea unor interfeţe solid-lichid care micşorează energia de activare a procesului.

Această schimbare de mecanism este indicată şi de calculul ordinelor cinetice ale creşterii nucleelor în timpul procesului de nucleaţie.

Dacă viteza de nucleaţie este constantă în timpul perioadei de inducţie, τ, atunci numărul de nuclee, N, format în unitatea de volum de soluţie este:

$$N = J \times \tau \tag{2}$$

Conform datelor lui Johnson şi O'Rourke [7] timpul de inducţie este determinat şi de viteza de nucleaţie, J, şi de viteza de creştere a nucleelor, G, şi poate fi corelat cu acestea prin relaţiile:

$$\tau = \frac{K}{J^{1/4}\, G^{3/4}} \tag{3}$$

Din relaţiile (2) şi (3) se obţine:

$$\left(\frac{G}{K'}\right) = \frac{1}{N^{1/3}\,\tau} \tag{4}$$

unde $K' = K^{3/4}$.

Viteza de creştere, fiind dependentă de suprasaturaţie, poate fi exprimată ca o funcţie tip putere a concentraţiei reale:

$$(G/K') = k_g\, C^q \qquad (5)$$

În figura 3 au fost reprezentate datele calculate conform relaţiilor (4) şi (5). Această relaţie, verificată de P a c k t e r [3, 4] la precipitarea carbonatului de calciu din soluţii apoase, este satisfăcută numai de datele experimentale obţinute în absenţa sau la conţinut redus de P_2O_5 (0,05% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) atît pentru soluţiile neutre cît şi în soluţiile alcaline de NH_4NO_3 60%. Constantele ecuaţiei 5 sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

CONSTANTELE ECUAŢIEI 5

Nr. crt.	Conţinutul de P_2O_5 (% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)	Concentraţia NH_3 liber g/l	Ordinul cinetic q	Constanta vitezei de creştere, k_g
1	0,0	0	6,6	$4,4 \times 10^4$
2	0,05	0	1,6	$2,9 \times 10^{-3}$
3	0	5	12,7	$1,3 \times 10^{13}$
4	0,05	5	6,6	$4,1 \times 10^5$

La concentraţii mai mari ale ionului fosfat dependenţa vitezei de creştere de concentraţia soluţiei suprasaturate este neliniară, prezentînd o dispersie întîmplătoare a punctelor experimentale (coeficientul de corelaţie calculat pentru o dependenţă de tipul (5) este situat sub valoarea 0,6).

Datele din figura 3 arată că mecanismul nucleaţiei carbonatului de calciu din soluţii de azotat de amoniu pure, sau conţinînd cantităţi reduse de P_2O_5, nu este diferit de mecanismul precipitării din soluţii apoase. Schimbarea de mecanism se produce la creşterea conţinutului de P_2O_5 peste limita 0,05% P în raport cu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Este interesant de observat că, în domeniul de concentraţie studiat, cele două viteze, viteza de nucleaţie şi viteza de creştere a nucleelor, se reduc la introducerea P_2O_5 şi respectiv cresc la alcalinizarea soluţiei. Această observaţie este în concordanţă cu modificarea concentraţiei limită a ionului Ca^{2+} în soluţiile omogene $H_2O-CaCO_3$ conţinînd cantităţi de P_2O_5 insuficiente pentru precipitarea fosfaţilor de calciu [9, 10].

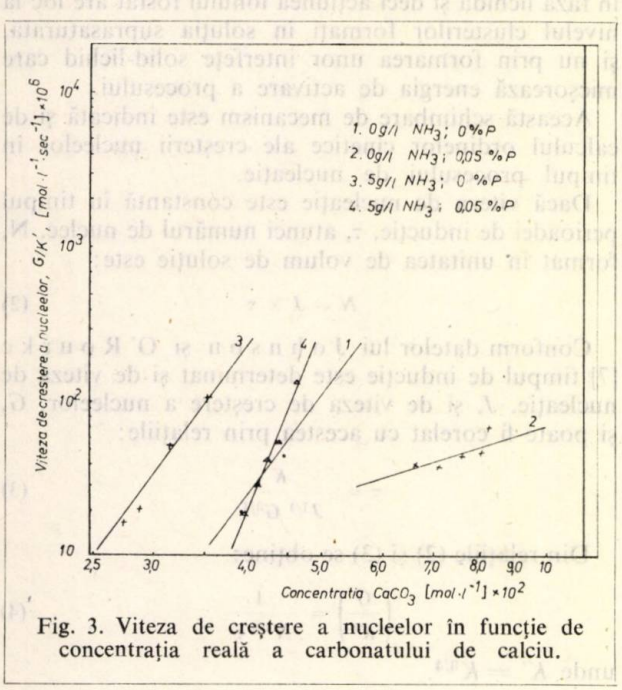


Fig. 3. Viteza de creştere a nucleelor în funcţie de concentraţia reală a carbonatului de calciu.

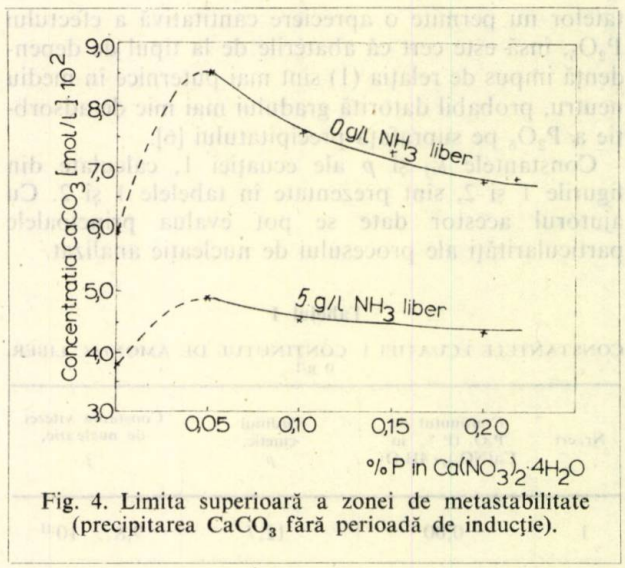


Fig. 4. Limita superioară a zonei de metastabilitate (precipitarea $CaCO_3$ fără perioadă de inducţie).

Reducerea vitezei de nucleaţie, respectiv a vitezei de creştere a nucleelor în prezenţa cantităţilor mici de P_2O_5 se realizează în condiţiile deplasării limitei superioare a zonei de metastabilitate spre valori mai mari ale concentraţiei carbonatului de calciu (fig. 4), fapt care indică în acelaşi timp o creştere a concentraţiei ionului Ca^{2+} la echilibru, sau cel puţin stabilizarea relativă a procesului de nucleaţie la un nivel al suprasaturaţiei remanente mai ridicat decît în absenţa P_2O_5 pentru a justifica vitezele mai mici de cristalizare. Verificarea exactă a valorii suprasaturaţiei sub care se desfăşoară procesul este puţin probabilă datorită dificultăţilor experimentale de măsurare a concentraţiei la echilibru a ionilor de calciu în condiţiile formării unor faze solide polimorfe [6].

În figura 4 respectiv tabelul 4, concentraţia maximă a ionului Ca^{2+} trece printr-un maxim la un conţinut de 0,05% P, după care descreşte progresiv pînă aproape de valoarea găsită în absenţa P_2O_5.

În general, se admite că impurităţile pot acţiona, fie asupra fazei lichide prin modificarea produsului de solubilitate, fie asupra solidului prin adsorbţie pe suprafaţa agregatelor prenucleare [11].

Efectul P_2O_5 asupra produsului de solubilitate este maxim la concentraţii sub 0,05% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, însă mecanismul procesului de nucleaţie este afectat de concentraţii mai mari de 0,1% P.

G r e e n w a l d [12] atribuie creşterea concentraţiei ionului Ca^{2+} în soluţia metastabilă conţinînd P_2O_5 unui proces de complexare, indicînd ca probabilă formarea combinaţiilor de tipul ($Ca_2 \cdot HPO_4 \cdot CO_3$) sau ($Ca_2 \cdot PO_4 \cdot CO_3$).

În această perspectivă, maximul aparent din figura 4 se datoreşte destabilizării complecşilor menţionaţi, la concentraţii mai mari ale P_2O_5 şi suprasaturării soluţiei cu o combinaţie labilă de tipul hidroxiapatitei, care diminuează valoarea critică a concentraţiei ionului Ca^{2+}.

Tabelul 4

CONCENTRAȚIA MAXIMĂ A $CaCO_3$ ÎN SOLUȚIA SUPRASATURATĂ ȘI *p*H-UL SOLUȚIEI LA LIMITA INFERIOARĂ ȘI LA LIMITA SUPERIOARĂ A ZONEI DE METASTABILITATE.

Nr. crt.	NH_3 liber, g/l	Conținutul de P_2O_5 % P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Concentrația maximă a $CaCO_3$ în soluția suprasaturată, $[mol/l] \times 10^2$	Limita inferioară	*p*H soluției. Limita superioară
1	0	0	5,91	7,06	7,56
2	0	0,05	8,51	7,14	7,54
3	0	0,10	7,57	6,98	7,44
4	0	0,15	7,30	6,94	7,53
5	0	0,20	6,78	7,02	7,60
6	5	0	3,79	7,92	8,29
7	5	0,05	4,89	7,76	8,39
8	5	0,10	4,57	7,88	8,37
9	5	0,15	4,56	8,06	8,33
10	5	0,20	4,39	7,94	8,38

Dacă ipoteza prezentată este corectă, atunci datele cinetice obținute arată că procesul de nucleație este controlat printr-un mecanism a cărui etapă determinantă o constituie adsorbția la suprafața nucleelor a combinațiilor de tipul hidroxiapatitei.

Forma curbelor din figura 4 și alura dreptelor din figurile 1 și 2 pot fi explicate dacă se admite că în mediu alcalin complecșii carbonat-fosfat de calciu sînt mai stabili decît în mediu neutru, iar combinațiile de tipul hidroxiapatitei se stabilizează și își reduc capacitatea de fixare pe suprafața nucleelor pe măsura creșterii *p*H-ului și a concentrației globale a P_2O_5. Astfel, maximul aparent al curbelor din figura 4 (în soluții alcaline maximul curbei este situat la valori mai mari ale concentrației ionului Ca^{2+}) și minimul vitezei de nucleație apar logice la concentrațiile 0,05% și respectiv 0,1% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Mai mult, în mediu neutru, unde combinația labilă de tipul hidroxiapatitei are stabilitatea cea mai redusă, efectul P_2O_5 asupra vitezei de nucleație este maxim (ordinul cinetic 91).

Deoarece combinațiile conținînd P_2O_5 rămîn în soluție, cel puțin în etapa premergătoare formării particulelor vizibile, acțiunea acestuia se manifestă cu certitudine la nivelul formării și creșterii nucleelor în soluția suprasaturată. Abaterile vitezei de creștere de la relația lui Johnson și O'Rourke [7, 8], la creșterea concentrației P_2O_5 — peste 0,1% P în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, arată că acțiunea P_2O_5 se manifestă cu probabilitatea maximă la nivelul creșterii nucleului stabil format în soluția suprasaturată.

Mecanismul descris este în concordanță cu rezultatele publicate asupra inhibării creșterii cristalelor de calcit în soluții conținînd metafosfați [13, 14], pirofosfați [15] și ortofosfați alcalini [15, 16]. În același timp, nu este exclus un mecanism prin care P_2O_5 împiedică transformarea $CaCO_3$ amorf $\rightarrow$ $CaCO_3$ cristalizat [6].

În ceea ce privește efectul *p*H-ului, Kuznețov și Hodorowicz [17] atribuie creșterea vitezei de nucleație modificării frecvenței de vibrație a ionilor în rețeaua cristalină. În absența P_2O_5 și la concentrații mici ale $CaCO_3$ în soluția suprasaturată (fig. 1 și 2) se observă o influență majoră a *p*H-ului asupra vitezei de nucleație. Efectul redus la concentrații mai ridicate și în prezența P_2O_5 este probabil asociat cu aglomerarea particulelor încărcate electric. Viteza de aglomerare este dependentă de mărimea forțelor interparticulare care la rîndul lor depind de valoarea *p*H-ului [18]. În acest caz, limitele de variație a *p*H-ului în intervalul de suprasaturație studiat (tabelul 4) justifică observațiile experimentale.

Trebuie precizat că mecanismul sugerat și toate observațiile experimentale efectuate sînt valabile numai în intervalul de concentrații 10^{-1} — 10^{-2} mol/l. Datele experimentale nu au permis evaluări în afara acestui interval.

Concluzii

Din punct de vedere tehnologic, descifrarea mecanismului de interacțiune a P_2O_5 asupra cineticii precipitării $CaCO_3$ în procesul de conversie al azotatului de calciu trebuie să conducă la cîteva sugestii privind conducerea procesului.

În principiu deficiențele procesului constau în obținerea unui precipitat fin, greu filtrabil, datorită vitezei mari de nucleație în comparație cu viteza de creștere și aglomerare a particulelor.

Pe baza datelor din această lucrare, corelate cu cele obținute la studierea transformărilor polimorfe ale $CaCO_3$ precipitat în soluții de NH_4NO_3 60% [6] au fost sugerate următoarele variante modificate ale procesului de conversie:

— Diluarea topiturii de azotat de calciu cu NH_4NO_3 60% pînă la atingerea unei concentrații a P_2O_5 care nu mai deranjează procesul.

— Preamestecarea reactanților concentrați într-un interval de timp suficient pentru înglobarea P_2O_5 în precipitatul amorf dar insuficient pentru transformarea polimorfă faza metastabilă-calcit urmată de desăvîrșirea procesului într-un reactor de digestie.

— Alcalinizarea topiturii de azotat de calciu înainte de faza de conversie.

— Coborîrea rapidă a suprasaturației pînă la nivelul la care influența P_2O_5 e minimă, prin recircularea unei suspensii îngroșate.

Bibliografie

1. MARUSCAK, A., BAKER, G. C. J., BERGOUGNOU, M. A., Can. J. Chem. Eng. **49**, 1971. p. 819.
2. NAKAI, T., NAKAMARU, H, Industrial Crystallization, (Ed. E. J. de Jong, S. J. Jancic) North-Holland 1979, p. 75.
3. PACKTER, A., UPPALADINI, S. C. Krist. Tech. **9**, 1974, p. 983.
4. PACKTER, A., J. Chem. Soc. (A) 1968, p. 859.
5. MULLIN, J. W., Crystallization, CRC Press, Cleveland, 1972, p. 225.
6. FILIPESCU, L. MERCHEȘ, M. MEGHEA, A. MOCIOI, M. COSTEA, I. TODAN L. Rev. Chim. 32, nr. 3, 1981
7. JOHNSON, R., A., O'ROURKE, J. D. J. Am. Chem, Soc. **76**, 1954, p. 2124.
8. JOHNSON, R. A. O'ROURKE, J. D. Anal. Chem. **27**, 1955, p. 1699.
9. HASTINGS, A. B. MURRAY, C. D., SENDROY, J., J. Biol. Chem. **71**, 1926, 1927, p. 723.
10. BROWMAN, A., HASTINGS, A. B. J. Biol. Chem. **119**, 1937, p. 241
11. BROOKS, R. CLARK, L. M., THURSTON, E. F., Phil, Trans. Royal Soc. London, **243**, 1951. p. 145.
12. GREENWALD, I., J. Biol. Chem. **161**, 1945, p. 697.
13. BULCHRER, T. F., REITEMEIER, R. F. J. Phys. Chem. **44**, 1940, p. 35 și p. 552.
14. RAISTRICK, B. Disscus. Faraday Soc. 1949, p. 234.
15. MIURA, M., NAONO, M., OTAVI, S. Kogyo Kagaki Zasshi, **66**, 1963, p. 97, cf. C.A. **60**, 1964, 3561.
16. REDDY, A. M., J. Cryst. Growth, **41**, 1977, p. 287.
17. KUZNETOV, D. A. HODOROWICZ, S., Krist. Tech. **13**, 1978, p. 1413.
18. NIELSEN, A. E., Kinetics of precipitation, Pergamon Press, Oxford, 1964.

Intrat în redacție: 3.X.1980.

* * *

CAROLINA HAGIU
CONSTANTIN CALISTRU

Modele matematice de bilanț în procesul de amonizare a soluțiilor de acid fosforic

C.Z. 661.635

În lucrare se stabilesc tipurile de procese de amonizare funcție de valoarea gradului de amonizare și de compoziția fazei lichide inițiale și se elaborează modelele matematice de bilanț de masă, precizînd mărimile necesare pentru utilizarea acestora. Pe baza datelor experimentale și a datelor de echilibru se concretizează modul de utilizare a modelelor matematice de bilanț pentru calculul bilanțului real și teoretic. De asemenea, se elaborează o metodă de control a evoluției procesului pe baza diagramelor de echilibru.

The types of ammonation processes are established depending on the value of the ammonation degree and on the composition of the initial liquid phase. The mathematical models of mass balance are elaborated specifying the required values for their use. The utilization of the balance mathematical models for the calculation of the real and theoretical balance is effected on the basis of the experimental data and equilibrium data. A control method of the process is elaborated on the basis of the equilibrium diagrams.

Установлены типы процессов аммонизации в зависимости от величины степени аммонизации и состава первоначальной жидкой фазы. Разработаны математические модели баланса массы с уточнением величин, необходимых для их применения. На основе экспериментальных данных, а также данных по равновесию конкретизируется способ использования математических моделей при расчете реального и теоретического балансов. Одновременно разработан метод контроля хода процесса на основе диаграмм равновесия.

Îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu cunosc o dezvoltare și utilizare din ce în ce mai largă ca urmare a conținutului ridicat de elemente active, a posibilității obținerii lor într-o gamă largă de sortimente și o compoziție variabilă ca raport N—P—K, în concordanță cu specificul culturilor și solurilor din țara noastră. Preocupările actuale și de perspectivă în industria îngrășămintelor complexe se axează pe elaborarea de noi sortimente și linii tehnologice și pe perfecționarea tehnologiilor existente în scopul creșterii productivității, scăderii consumurilor specifice, recuperării produselor secundare și îmbunătățirii calității produselor [1, 2]. Procesul chimic principal din tehnologia de obținere a îngrășămintelor complexe fiind amonizarea soluțiilor de acid fosforic, perfecționarea instalațiilor existente implică, în primul rînd, cercetarea și perfecționarea acestuia.

În această lucrare se stabilesc tipurile de procese de amonizare, se elaborează modelele matematice de bilanț și se precizează mărimile necesare pentru utilizarea acestora. De asemenea, se concretizează modul de utilizare a modelelor matematice de bilanț pentru calculul bilanțului real pe baza datelor experimentale proprii și se elaborează o metodă eficientă de control a evoluției procesului pe baza diagramelor de echilibru lichid—solid.

Dr. ing. CAROLINA HAGIU și prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul politehnic Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

1. Tipuri de procese de amonizare

Amonizarea soluțiilor de acid fosforic în scopul obținerii fosfaților de amoniu se poate realiza ca proces unitar dizolvare—reacție sau dizolvare—reacție—formare și creștere de germeni [3]. Pentru a preciza tipul de proces și a concretiza evoluția compoziției masei de reacție în funcție de raportul dintre reactanți, se definește mărimea grad de amonizare (η_A):

$$\eta_A = \frac{n^{T}_{NH_3\,[]\,l}}{n^{0}_{H_3PO_4\,[]\,l}} \qquad (1)$$

Gradul de amonizare poate avea valori cuprinse între 0 și 3, ceea ce corespunde la formarea fosfatului monoamoniacal ($0 < \eta_A \leqslant 1$), a fosfatului diamoniacal ($1 < \eta_A \leqslant 2$) și a fosfatului triamoniacal ($2 < \eta_A \leqslant 3$). Teoretic, gradul de amonizare poate avea și valori $\eta_A > 3$, cînd amoniacul dizolvat se găsește în soluție sub formă de hidroxid de amoniu.

De asemenea, pentru a se preciza tipul de proces este necesară definirea mărimii $(\bar{x}^{0}_{H_3PO_4})_{max}$ care

Tabelul 1

ECUAȚII CARACTERISTICE ALE PROCESELOR DE AMONIZARE

Nr. crt.	Grad de amonizare, η_A	Compoziția fazei, lichide inițiale $\bar{x}^0_{H_3PO_4}$	Tip de proces	Ecuație caracteristică
1	$0 < \eta_A < 1$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [H_3PO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3]_g$
2		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [H_3PO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_4H_2PO_4]_S + [H_2O + NH_3]_g$
3	$\eta_A = 1$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [NH_4H_2PO_4 + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3]_g$
4		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [NH_4H_2PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_4H_2PO_4]_S + [NH_3 + H_2O]_g$
5	$1 < \eta_A < 2$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3]_g$
6		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4]_S + [H_2O + NH_3]_g$
7	$\eta_A = 2$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_2HPO_4 + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3]_g$
8		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_2HPO_4 + H_2O + A'']_l + [(NH_4)_2HPO_4]_S + [H_2O + NH_3]_g$
9	$2 < \eta_A < 3$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_3HPO_4 + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3]_g$
10		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_3PO_4]_S + [H_2O + NH_3]_g$
11	$\eta_A = 3$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3]_g$
12		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [(NH_4)_3PO_4]_S + [H_2O + NH_3]_g$
13	$\eta_A > 3$	$\bar{x}^0_{H_3PO_4} < (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_3PO_4 + NH_4OH + H_2O + A'']_l + [H_2O + NH_3)_g$
14		$\bar{x}^0_{H_3PO_4} > (\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$	diz $- r - f \cdot c \cdot g$	$[H_3PO_4 + H_2O + A'']_l + [NH_3]_g \rightarrow [(NH_4)_3PO_4 + NH_4OH + H_2O + A'']_l + [(NH_4)_3PO_4]_S + [H_2O + NH_3]_g$

reprezintă concentrația inițială maximă a soluției de acid fosforic la care procesul se mai desfășoară ca proces tip dizolvare—reacție. Valoarea mărimii $(\bar{x}^0_{H_3PO_4})_{max}$ poate fi concretizată cu ușurință prin intermediul diagramelor de echilibru lichid—solid în sistemul $(NH_4)_2O-P_2O_5-H_2O$ [4].

În funcție de compoziția fazei lichide inițiale $(\bar{x}^0_{H_3PO_4})$ și de valoarea gradului de amonizare, se disting următoarele tipuri de procese de amonizare, redate prin ecuațiile caracteristice din tabelul 1.

Procesul industrial de amonizare a soluțiilor de acid fosforic se realizează frecvent pînă la un grad de amonizare $1 < \eta_A < 2$. Aceasta presupune desfășurarea procesului în două etape:

— amonizarea cu formarea de fosfat monoamoniacal, cînd gradul de amonizare ia valori cuprinse între 0 și 1, valoarea maximă fiind $1 (0 < \eta_A \leqslant 1)$;

— amonizarea, în continuare, cu formare de fosfat diamoniacal, gradul de amonizare variind între 1 și 2, valoarea maximă $\eta_A = 2$ corespunzînd formării fosfatului diamoniacal $(1 < \eta_A \leqslant 2)$.

2. Modele matematice de bilanț de masă

Controlul și conducerea științifică a procesului de amonizare necesită, ca etapă obligatorie, cunoașterea modelelor matematice de bilanț. Metodica generală de elaborare a acestora [3, 5] implică cunoașterea ecuațiilor stoichiometrice independente; la realizarea procesului de amonizare ca proces tip dizolvare — reacție, gradul de amonizare variind între 0 și 2, acestea sînt:

$$NH_3[\,]_g + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4 \qquad (2)$$

$$NH_4H_2PO_4 + NH_3[\,]_g = (NH_4)_2HPO_4 \qquad (3)$$

$$H_2O[\,]_l \rightleftarrows H_2O[\,]_g \qquad (4)$$

Pe baza proceselor de transformare (2—4) și considerînd că reacțiile (2) și (3) sînt consecutive, se elaborează modelele matematice primare de bilanț de masă prezentate în tabelul 2; forma (a) corespunde cazului prezentat, iar forma (b) cazului cînd procesul se desfășoară izoterm, fără evaporarea apei $(\eta_{[\,]_l} = 0)$.

Modelele matematice secundare de bilanț de masă, stabilite prin intermediul relațiilor de transformare:

$$\begin{aligned} n^0_{H_3PO_4} \cdot \eta_{H_3PO_4} \cdot \eta_{FM} &= n_{FD} \\ n^0_{H_3PO_4} \cdot \eta_{H_3PO_4} &= n_{FM} + n_{FD} \\ n^0_{H_2O[\,]_l} \cdot \eta_{[\,]_l} &= n^0_{H_2O[\,]_l} - n_{H_2O[\,]_l} \end{aligned} \qquad (5)$$

respectiv:

$$\begin{aligned} m^0_{H_3PO_4} \cdot \eta_{H_3PO_4} \cdot \eta_{FM} &= 0{,}742 \cdot m_{FD} \\ m^0_{H_3PO_4} \cdot \eta_{H_3PO_4} &= 0{,}852\ m_{FM} + 0{,}742 \cdot m_{FD} \\ m^0_{H_2O[\,]_l} \cdot \eta_{[\,]_l} &= m^0_{H_2O[\,]_l} - m_{H_2O[\,]_l} \end{aligned} \qquad (6)$$

sînt prezentate în tabelul 3, pentru cazul general (a) și pentru cazul particular $\eta_{[\,]_l} = 0$ (b).

Analizînd forma ecuațiilor algebrice de bilanț de masă prezentate în tabelele 2 și 3 se constată că pentru cele două etape de desfășurare a procesului, acestea iau forme simplificate, astfel:

— pentru un grad de amonizare $\eta_A = 0-1$, faza lichidă va fi formată din $[H_3PO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O]$ și $\eta_{FM} = 0$;

— pentru un grad de amonizare $\eta_A = 1-2$, faza lichidă fiind formată din $[NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + H_2O]$, rezultă $\eta_{H_3PO_4} = 1$.

Mărimile necesare pentru utilizarea modelelor matematice secundare de bilanț de masă sînt, în afară de mărimile inițiale, următoarele:

$$\text{și} \quad \begin{aligned} &\bar{x}_{H_3PO_4} \text{ și } \bar{x}_{FM} \quad (\text{pentru } \eta_A = 0-1) \\ &\bar{x}_{FM} \quad \text{și } \bar{x}_{FD} \quad (\text{pentru } \eta_A = 1-2) \end{aligned}$$

De asemenea utilizarea modelelor matematice primare de bilanț implică cunoașterea acelorași mărimi, prin intermediul cărora se exprimă gradele de transformare:

$$\begin{aligned} \eta_{H_3PO_4} &= \frac{\bar{x}_{FM}}{\bar{x}_{FM} + 1{,}1734 \cdot \bar{x}_{H_3PO_4}} \\ \eta_{FM} &= \frac{\bar{x}_{FD}}{\bar{x}_{FD} + 1{,}1478 \cdot \bar{x}_{FM}} \\ \eta_A &= \eta_{H_3PO_4} + \eta_{H_3PO_4} \cdot \eta_{FM} \end{aligned} \qquad (7)$$

Ecuațiile (7) sînt stabilite pe baza modelelor matematice de bilanț prezentate în tabelul 3.

3. Utilizarea modelelor matematice de bilanț. Bilanț real și teoretic

Calculul bilanțurilor de masă, reale și teoretice, utilizînd modelele matematice de bilanț elaborate implică cunoașterea mărimilor necesare atît în condiții reale de funcționare a reactorului de amonizare, cît și în condiții de echilibru.

Determinarea mărimilor necesare pentru calculul bilanțului real s-a efectuat pe instalația experimentală prezentată în figura 1.

Instalația este dotată cu un reactor cu barbotare și amestecare mecanică (*1*), construit din oțel inoxidabil V4A. Amestecarea se realizează cu ajutorul unui corp de agitare sub formă de elice, iar transmiterea mișcării de la motor (*11*) la agitator (*16*) se asigură prin două trepte: reductor (*12*) cu treaptă de reducție

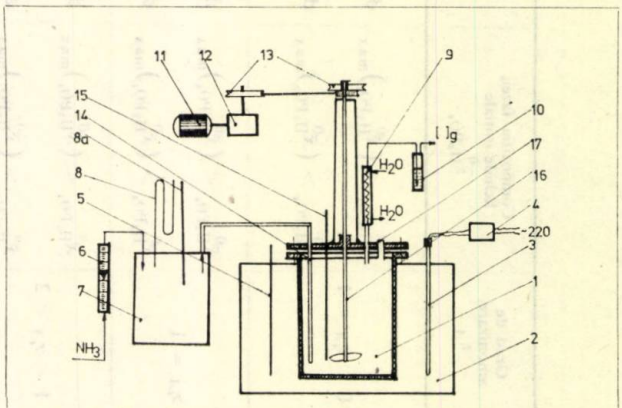


Fig. 1. Instalație experimentală pentru amonizarea soluțiilor de acid fosforic.

Tabelul 2

MODELE MATEMATICE PRIMARE DE BILANȚ DE MASĂ ($\eta_A = 0—2$)

Component Faza	FORMA *a*			
	kmol/h	kg/h	fracții molare	fracții masice
	Faza lichidă			
H_3PO_4*	$n_{AF} = n^0_{AF}(1-\eta_{AF})$	$m_{AF} = m^0_{AF}(1-\eta_{AF})$	$x_{AF} = (1-\eta_{AF})/[1+\dot{x}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})]$	$\bar{x}_{AF} = \dfrac{1-\eta_{AF}}{1+0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})}$
$NH_4H_2PO_4$**	$n_{FM} = n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1-\eta_{FM})$	$m_{FM} = 1{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1-\eta_{FM})$	$x_{FM} = \eta_{AF}(1-\eta_{FM})/[1+\dot{x}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})]$	$\bar{x}_{FM} = \dfrac{1{,}173\eta_{AF}(1-\eta_{FM})}{1+0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})}$
$(NH_4)_2HPO_4$***	$n_{FD} = n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}\cdot\eta_{FM}$	$m_{FD} = 1{,}346m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}\cdot\eta_{FM}$	$x_{FD} = \eta_{AF}\cdot\eta_{FM}/[1+\dot{x}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})]$	$\bar{x}_{FD} = \dfrac{1{,}346\eta_{AF}\eta_{FM}}{1+0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})}$
H_2O	$n_{H_2O} = n^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})$	$m_{H_2O} = m^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})$	$x_{H_2O} = \dot{x}^0_{H_2O}(1-\eta_{[l]})/[1+x^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})]$	$\bar{x}_{H_2O} = \dfrac{\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l}}{1+0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}(1-\eta_{[]l})}$
$[]_l$	$n_{[]l} = n^0_{[]l} - n^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l}$	$m_{[]l} = m^0_{[]l} + 0{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM}) - m^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l}$		
	Faza gazoasă			
NH_3	$n_{NH_3} = n^0_{NH_3} - n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$m_{NH_3} = m^0_{NH_3} - 0{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$x_{NH_3} = \dfrac{\dot{x}^0_{NH_3} - \eta_{AF}(1+\eta_{FM})}{\dot{x}^0_{NH_3} + x^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l} - \eta_{AF}(1+\eta_{FM}}$	$\bar{x}_{NH_3} = \dfrac{\dot{\bar{x}}^0_{NH_3} - 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})}{\dot{\bar{x}}^0_{NH_3} + \dot{\bar{x}}^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l} - 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})}$
H_2O	$n_{H_2O} = n^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l}$	$m_{H_2O} = m^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l}$	$x_{H_2O} = \dfrac{\dot{x}^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l}}{\dot{x}^0_{NH_3} + \dot{x}^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l} - \eta_{AF}(1+\eta_{FM})}$	$\bar{x}_{H_2O} = \dfrac{\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l}}{\dot{\bar{x}}^0_{NH_3}\dot{\bar{x}}^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l} - 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})}$
$[]_g$	$n_{[]g} = n^0_{[]g} + n^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l} - n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$m_{[]g} = m^0_{[]g} + m^0_{H_2O}\cdot\eta_{[]l} - 0{,}173\,m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$		
Total	$n_r = n^0_r - n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$m_T = m^0_T$	$\bar{x}_r = 1$	$\bar{x}_r = 1$
	FORMA *b*			
	Faza lichidă			
H_3PO_4	$n_{AF} = n^0_{AF}(1-\eta_{AF})$	$m_{AF} = m^0_{AF}(1-\eta_{AF})$	$x_{AF} = x^0_{AF}(1-\eta_{AF})$	$\bar{x}_{AF} = (1-\eta_{AF})/[1+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O} + 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})]$
$NH_4H_2PO_4$	$n_{FM} = n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1-\eta_{FM})$	$m_{FM} = 1{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1-\eta_{FM})$	$x_{FM} = x^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1-\eta_{FM})$	$\bar{x}_{FM} = 1{,}173\eta_{AF}(1-\eta_{FM})/[1+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O} + 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})]$
$(NH_4)_2HPO_4$	$n_{FD} = n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}\cdot\eta_{FM}$	$m_{FD} = 1{,}346m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}\cdot\eta_{FM}$	$x_{FD} = x^0_{AF}\cdot\eta_{AF}\cdot\eta_{FM}$	$\bar{x}_{FD} = 1{,}346\eta_{AF}\cdot\eta_{FM}/[1+\dot{\bar{x}}^0_{H_2O} + 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})]$
H_2O	$n_{H_2O} = n^0_{H_2O}$	$m_{H_2O} = m^0_{H_2O}$	$x_{H_2O} = x^0_{H_2O}$	$\bar{x}_{H_2O} = \dot{\bar{x}}^0_{H_2O}/[1+\bar{x}^0_{H_2O} + 0{,}173\eta_{AF}(1+\eta_{FM})]$
$[]_l$	$n_{[]l} = n^0_{[]l}$	$m_{[]l} = m^0_{[]l} + 0{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$		
	Faza gazoasă			
NH_3	$n_{NH_3} = n^0_{NH_3} - n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$m_{NH_3} = m^0_{NH_3} - 0{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$x_{NH_3} = 1$	$\bar{x}_{NH_3} = 1$
H_2O	$n_{H_2O} = 0$	$m_{H_2O} = 0$	$x_{H_2O} = 0$	$\bar{x}_{H_2O} = 0$
$[]_g$	$n_{[]g} = n^0_{[]g} - n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$m_{[]g} = m^0_{[]} - 0{,}173m^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$		
Total	$n_T = n^0_T - n^0_{AF}\cdot\eta_{AF}(1+\eta_{FM})$	$m_T = m^0_T$	$x_T = 1$	$\bar{x}_T = 1$

*$H_3PO_4 = AF$; **$NH_4HPO_4 = FM$; ***$(NH_4)_2HPO_4 = FD$

Component Fază	FOR	
	kmol/h	kg/h
	Faza li	
H_3PO_4*	$n_{AF} = \frac{n^0_{AF} \cdot \bar{x}_{AF}}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{AF} = \frac{m^0_{AF} \cdot \bar{x}_{AF}}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD}}$
$NH_4H_2PO_4$**	$n_{FM} = \frac{n^0_{AF} \cdot x_{FM}}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{FM} = \frac{m^0_{AF} \cdot \bar{x}_{FM}}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}}$
$(NH_4)_2HPO_4$***	$n_{FD} = \frac{n^0_{AF} \cdot x_{FD}}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{FD} = \frac{m^0_{AF} \cdot \bar{x}_{FD}}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD}}$
H_2O	$n_{H_2O} = \frac{n^0_{AF}(1 - x_{AF} - x_{FM} - x_{FD})}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{H_2O} = \frac{m^0_{AF}(1 - \bar{x}_{AF} - \bar{x}_{FM} - \bar{x}_{FD})}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD}}$
$[]_l$	$n_{[]l} = \frac{n^0_{AF}}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{[]l} = \frac{m^0_{AF}}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{AM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD}}$
	Faza ga	
NH_3	$n_{NH_3} = n^0_{NH_3} - \frac{n^0_{AF}(x_{FM} + 2x_{FD})}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{NH_3} = m^0_{NH_3} - \frac{m^0_{AF}(0{,}147\,\bar{x}_{FM} + 0{,}256\bar{x}_{FD})}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD}}$
H_2O	$n_{H_2O} = n^0_{H_2O} - \frac{n^0_{AF}(1 - x_{AF} - x_{FM} - x_{FD})}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{H_2O} = m^0_{H_2O} - \frac{m^0_{AF}(1 - \bar{x}_{AF} - \bar{x}_{FM} - \bar{x}_{FD})}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}}$
$[]_g$	$n_{[]g} = n^0_{NH_3} + n^0_{H_2O} - \frac{n^0_{AF}(1 - x_{AF} - x_{FM})}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_{[]g} = m^0_{NH_3} + m^0_{H_2O} - \frac{m^0_{AF}(1 - \bar{x}_{AF} - 0{,}852\bar{x}_{FM} - 0{,}742\bar{x}_{FD})}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}}$
Total	$n_T = n^0_{NH_3} + n^0_{H_2O} - \frac{n^0_{AF}(x_{AF} - x_{FD})}{x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}}$	$m_T = m^0_T$
	FOR	
	Faza li	
H_3PO_4	$n_{AF} = n^0_{[]l}(x^0_{AF} - x_{FM} - x_{FD})$	$m_{AF} = m^0_{AF} \cdot \bar{x}_{AF}/(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD})$
$NH_4H_2PO_4$	$n_{FM} = n^0_{[]l} \cdot x_{FM}$	$m_{FM} = m^0_{AF} \cdot \bar{x}_{FM}/(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD})$
$(NH_4)_2HPO_4$	$n_{FD} = n^0_{[]l} \cdot x_{FD}$	$m_{FD} = m^0_{AF} \cdot \bar{x}_{FD}/(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD})$
H_2O	$n_{H_2O} = n^0_{[]l} \cdot x^0_{H_2O}$	$m_{H_2O} = m^0_{H_2O}$
$[]_l$	$n_{[]l} = n^0_{[]l}$	$m_{[]l} = m^0_{AF}/(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD})$
	Faza ga	
NH_3	$n_{NH_3} = n^0_{NH_3} - n^0_{[]l}(x_{FM} + 2x_{FD})$	$m_{NH_3} = m^0_{NH_3} - \frac{m^0_{AF}(0{,}147\bar{x}_{FM} + 0{,}256\bar{x}_{FD})}{x_{AF} + 0{,}852\,\bar{x}_{FM} + 0{,}742\,\bar{x}_{FD}}$
H_2O	$n_{H_2O} = 0$	$m_{H_2O} = 0$
$[]_g$	$n_{[]g} = n^0_{NH_3} - n^0_{[]l}(x_{FM} + 2x_{FD})$	$m_{[]g} = m^0_{[]g} - \frac{m^0_{AF}(0{,}147\bar{x}_{FM} + 0{,}256\bar{x}_{FD})}{\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}}$
Total	$n_T = n^0_T - n^0_{[]l}(x_{FM} + 2x_{FD})$	$m_T = m^0_T$

* $H_3PO_4 = AF$; ** $NH_4H_2PO_4 = FM$; *** $(NH_4)_2HPO_4 = FD$

lul 3

DE BILANȚ DE MASĂ ($n_A = 0-2$)

M A *a*	
fracții molare	fracții masice
c h i d ă	
$x_{AF} = x_{AF}$	$\bar{x}_{AF} = \bar{x}_{AF}$
$x_{FM} = x_{FM}$	$\bar{x}_{FM} = \bar{x}_{FM}$
$x_{FD} = x_{FD}$	$\bar{x}_{FD} = \bar{x}_{FD}$
$x_{H_2O} = 1 - x_{AF} - x_{FM} - x_{FD}$	$\bar{x}_{H_2O} = 1 - \bar{x}_{AF} - \bar{x}_{FM} - \bar{x}_{FD}$
z o a s ă	
$x_{NH_3} = \dfrac{\dot{x}^0_{NH_3}(x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}) - (x_{FM} + 2x_{FD})}{(\dot{x}^0_{NH_3} + \dot{x}^0_{H_2O})(x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}) - (1 - x_{AF} - x_{FD})}$	$\bar{x}_{NH_3} = \dfrac{\dot{\bar{x}}_{NH_3}(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}) - (0{,}141\bar{x}_{FM} + 0{,}256\bar{x}_{FD})}{(\dot{\bar{x}}_{NH_3} + \dot{\bar{x}}_{H_2O})(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}) - (1 - \bar{x}_{AF} - 0{,}852\bar{x}_{FM} - 0{,}742\bar{x}_{FD})}$
$x_{H_2O} = \dfrac{\dot{x}^0_{H_2O}(x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}) - (1 - x_{AF} - x_{FM} - x_{FD})}{(\dot{x}^0_{NH_3} + \dot{x}^0_{H_2O})(x_{AF} + x_{FM} + x_{FD}) - (1 - x_{AF} - x_{FD})}$	$\bar{x}_{H_2O} = \dfrac{\dot{\bar{x}}_{H_2O}(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}) - (1 - \bar{x}_{AF} - \bar{x}_{FM} - \bar{x}_{FD})}{(\dot{\bar{x}}_{NH_3} + \dot{\bar{x}}_{H_2O})(\bar{x}_{AF} + 0{,}852\bar{x}_{FM} + 0{,}742\bar{x}_{FD}) - (1 - \bar{x}_{AF} - 0{,}852\bar{x}_{FM} - 0{,}742\bar{x}_{FD})}$
$x_T = 1$	$\bar{x}_T = 1$

M A *b*	
c h i d ă	
$x_{AF} = x^0_{AF} - x_{FM} - x_{FD}$	$\bar{x}_{AF} = \bar{x}_{AF}$
$x_{FM} = x_{FM}$	$\bar{x}_{FM} = \bar{x}_{FM}$
$x_{FD} = x_{FD}$	$\bar{x}_{FD} = \bar{x}_{FD}$
$x_{H_2O} = x^0_{H_2O}$	$\bar{x}_{H_2O} = \bar{x}^0_{H_2O}$
z o a s ă	
$x_{NH_3} = 1$	$\bar{x}_{NH_3} = 1$
$x_{H_2O} = 0$	$\bar{x}_{H_2O} = 0$
$x_T = 1$	$\bar{x}_T = 1$

1:25 și sistem de transmitere prin fulii *(13)*. Reactorul este termostatat *(2)* și prevăzut cu barbotor de amoniac *(14)*, termometru de control a temperaturii masei de reacție *(15)*, condensator al fazei gazoase rezultate *(9)* și știuț pentru preluarea probelor *(17)*.

Alimentarea cu amoniac se realizează de la o butelie de amoniac prin intermediul unui vas tampon *(7)* prevăzut cu manometru diferențial *(8)* și termometru *(8a)* și a unui rotametru de aer *(6)* cu armături din ebonită, a cărui scală s-a redimensionat [6, 7] pentru amoniac.

Ca metode de analiză pentru determinarea mărimilor necesare, s-au adoptat metode fizico-chimice și analitice volumetrice [8, 9], a căror precizie s-a verificat prin probe de concentrații prestabilite și cunoscute.

Determinările experimentale au fost efectuate utilizînd soluții de acid fosforic cu $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}306$ și $V^0_{[\,]l} = 1{,}5$ l; $V^0_{\tau NH_3} = 150 \cdot 10^{-3}$ m³/h, la temperatura de 80°C și timpi de staționare 30 și 60 min. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Utilizînd valorile medii ale mărimilor necesare și modelele matematice de bilanț secundar, prezentate în tabelul 3 (b), se calculează bilanțul real de masă, pe componente și faze, rezultatele fiind prezentate în tabelul 5.

Rezultatele calculului bilanțului real de masă demonstrează că modelele matematice de bilanț elaborate caracterizează cantitativ procesul de amonizare și deci ecuațiile independente propuse și utilizate la elaborarea lor constituie principalele procese de transformare ce au loc.

Întocmirea bilanțului teoretic implică cunoașterea mărimilor necesare, în condiții de echilibru ($\bar{x}^e_{H_3PO_4}$, $\bar{x}^e_{NH_4H_2PO_4}$, $\bar{x}^e_{(NH_4)_2HPO_4}$). Acestea se determină prin intermediul diagramelor de echilibru lichid—solid în sistemul $(NH_4)_2O-P_2O_5-H_2O$ [4]. Pentru o utilizare rapidă a diagramelor de echilibru, este necesară

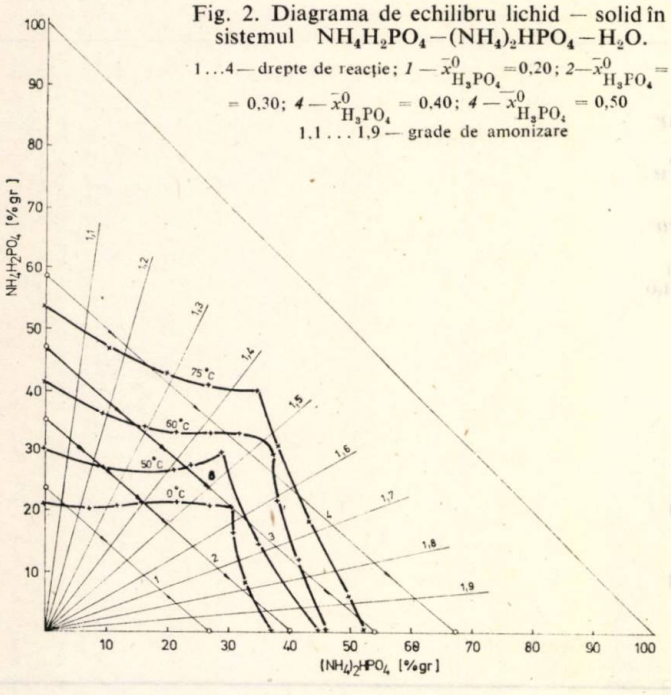


Fig. 2. Diagrama de echilibru lichid — solid în sistemul $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$.
1...4 — drepte de reacție; *1* — $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}20$; *2* — $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}30$; *4* — $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}40$; *4* — $\bar{x}^0_{H_3PO_4} = 0{,}50$
1.1 ... 1.9 — grade de amonizare

Tabelul 4

DATE EXPERIMENTALE NECESARE UTILIZĂRII MODELELOR MATEMATICE DE BILANȚ

Nr. crt.	τ, min	$\bar{x}_{H_3PO_4}$	$\bar{x}_{(NH_4)_2HPO_4}$	$\bar{x}_{NH_4H_2PO_4}$
1	30	0,1367	0,0	0,1956
2		0,1347	0,0	0,2014
3		0,1355	0,0	0,1976
4		0,1354	0,0	0,1953
5		0,1368	0,0	0,1948
Val. medie	30	0,1358	0,0	0,1969
1	60	0,0	0,0435	0,3187
2		0,0	0,0423	0,3195
3		0,0	0,0426	0,3168
4		0,0	0,0423	0,3176
5		0,0	0,0434	0,3170
Val. medie	60	0,0	0,0429	0,3179

Tabelul 5

BILANȚ REAL DE MASĂ

Materiale intrate			Materiale ieșite		
component fază	moli	masă g	component fază	moli	masă, g
H_3PO_4	5,54	542,99	H_3PO_4	2,47	242,97
H_2O	68,41	1231,51	$NH_4H_2PO_4$	3,06	352,13
$[\,]_l$	73,95	1774,50	$(NH_4)_2HPO_4$	0,00	0,00
$NH_3\,[\,]_g$	3,12	53,06	H_2O	68,41	1231,51
$[\,]_g$	3,12	53,06	$[\,]_l$	73,94	1826,60
			$NH_3\,[\,]_g$	0,075	1,29
			$[\,]_g$	0,075	1,29
Total	77,07	1827,57	Total	74,015	1827,89
H_3PO_4	5,54	542,99	H_3PO_4	0,00	0,00
H_2O	68,41	1231,51	$NH_4H_2PO_4$	4,95	570,27
$[\,]_l$	73,95	1774,50	$(NH_4)_2HPO_4$	0,58	76,97
$NH_3\,[\,]_g$	6,24	106,13	H_2O	68,41	1231,51
$[\,]_g$	6,24	106,13	$[\,]_l$	73,94	1878,75
			$NH_3\,[\,]_g$	0,15	2,59
			$[\,]_g$	0,15	2,59
Total	80,19	1880,63	Total	74,09	1881,34

reprezentarea lor în coordonate $NH_3-H_3PO_4-H_2O$ (pentru $\eta_A = 0-3$) sau $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-$ $-H_2O$ (pentru $\eta_A = 1-2$). Pe baza bilanțului componentelor, s-a stabilit sistemul de ecuații:

$$\bar{x}_{FM} = 3{,}2383 \cdot \bar{x}_{P_2O_5} - 4{,}4219 \cdot \bar{x}_{(NH_4)_2O}$$

$$\bar{x}_{FD} = 5{,}0758 \cdot \bar{x}_{(NH_4)_2O} - 1{,}856 \cdot \bar{x}_{P_2O_5} \qquad (8)$$

$$\bar{x}^1_{H_2O} = \bar{x}_{H_2O} + 0{,}346 \cdot \bar{x}_{(NH_4)_2O} - 0{,}3801 \cdot \bar{x}_{P_2O_5}$$

care permite recalcularea și reprezentarea datelor de echilibru în coordonatele $FM-FD-H_2O$. Diagrama de echilibru lichid—solid în sistemul $FM-FD-H_2O$ este prezentată în figura 2.

Pe diagrama din figura 2 se reprezintă dreptele de grad de amonizare constant și dreptele de reacție, obținînd în acest mod o diagramă care permite controlul evoluției procesului de amonizare, utilă tuturor unităților producătoare de îngrășăminte complexe.

Ecuațiile dreptelor de grad de amonizare constant s-au stabilit, plecînd de la relația de definiție (1), în forma:

$$\bar{x}_{FM} = 0{,}8712 \cdot \frac{2 - \eta_A}{\eta_A - 1} \cdot \bar{x}_{FD} \qquad (9)$$

Prin intermediul modelelor matematice de bilanț, se stabilesc ecuațiile dreptelor de reacție:

$$\bar{x}_{FM} = 1{,}173 \cdot \bar{x}^{0}_{H_3PO_4} - 0{,}87 \cdot \bar{x}_{FD} \qquad (10)$$

Pentru condițiile noastre de experimentare ($t = 80°C$, $\bar{x}^{0}_{H_3PO_4} = 0{,}306$ și $\tau = 60$ minute), gradul de amonizare are valoarea $\eta_A = 1{,}1052$. Pe diagrama de echilibru prezentată în figura 2, la $\bar{x}^{\circ}_{HP_3O_4} = 0{,}300$ și $\eta_A = 1{,}1$ se obțin următoarele valori de echilibru ale mărimilor necesare pentru calculul bilanțului teoretic:

$$\bar{x}^{e}_{FM} = 0{,}318; \qquad \bar{x}^{e}_{FD} = 0{,}0425$$

Practic, valorile de echilibru ale mărimilor necesare pentru utilizarea modelelor matematice de bilanț sînt egale cu valorile experimentale obținute, și deci se poate afirma că în reactorul real procesul de amonizare se desfășoară în condiții de echilibru. Aceasta duce la concluzia că diagrama de echilibru lichid—solid prezentată în figura 2, poate fi utilizată pentru controlul evoluției procesului de amonizare în orice instalație de îngrășăminte complexe. Astfel, utilizînd soluție de acid fosforic, cu $\bar{x}^{0}_{H_3PO_4} = 0{,}40$ și realizînd amonizarea pînă la $\eta_A = 1{,}5$ (punctul *B*), produsul obținut va conține: $\bar{x}_{FM} = 0{,}2375$ și $\bar{x}_{FD} = 0{,}2675$.

Concluzii

Se definește mărimea grad de amonizare și se precizează tipurile de procese de amonizare, stabilind ecuațiile caracteristice ale acestora.

Se elaborează modelele matematice de bilanț, sub forma ecuațiilor primare și secundare, pentru procesul de amonizare cu $\eta_A = 0-2$ și se precizează mărimile, necesare pentru utilizarea acestora.

Se exemplifică utilizarea modelelor matematice de bilanț pentru calculul bilanțului real și teoretic pe baza datelor experimentale proprii și a datelor de echilibru.

Se demonstrează că în reactoarele de amonizare procesul se desfășoară în condiții de echilibru; pe această bază, se elaborează o diagramă de echilibru care permite controlul evoluției procesului de amonizare în orice instalație de îngrășăminte complexe.

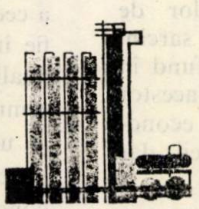
Notații și indici

AF	— acid fosforic
FM	— fosfat monoamoniacal
FD	— fosfat diamoniacal
n_{Ai}	— număr de moli a componentului *Ai*
m_{Ai}	— masa componentului *Ai*
t	— temperatura, °C
x_{Ai}	— fracția molară a componentului *Ai*
$\bar{x}_{Ai}$	— fracția de masă a componentului *Ai*
η_{Ai}	— grad de transformare a componentului *Ai*
η_A	— grad de amonizare
τ	— timpul
o	— masa de reacție inițială
fără indici	— masa de reacție la un moment dat
e	— masa de reacție în condiții de echilibru
[]	— indice de fază
l, *s*, *g*	— lichid, solid, gaz
T	— indice (total)

Bibliografie

1. FLORESCU, M. Metode științifice în dezvoltarea industriei chimice moderne, Ed. Academiei R.S.R., București, 1979.
2. DAVIDESCU, D. ș.a. Chimizarea agriculturii II. Fosforul în agricultură, Ed. Academiei R.S.R., București, 1974.
3. CĂLISTRU, C. și LEONTE, C. Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
4. VAN WAZER, J. R. Fosfor i evo soedinenie, Izd. Inostv. Literaturî, Moscova, 1962.
5. CĂLISTRU, C. ș.a. Inginerie chimică. Partea I. Ingineria proceselor chimice, CDICP, București, 1970.
6. MOȚIT, H. M. Rev. chim., **30**, nr. 3, 1979, p. 253.
7. POPESCU, R. P. și MIHARDEA R. Măsurarea debitului în tehnică, Ed. tehnică, București, 1969.
8. LITEANU, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. didactică și pedagogică, București, 1969.
9. KELIMAN, F. N. ș.a. Metodî analiza pri controle proizvodstva sernoi kislotî i fosfornîh udobrenii, Goshimizdat, Moscwa, 1963.

Intrat în redacție: 24. III. 1980.



VICTOR LAIBER

Priorităţi în conducerea cu echipamente de calcul a producţiei în industria chimică

C.Z. 66: 681.3

În ultimii ani, în proiectarea şi implementarea sistemelor PAD în conducerea producţiei, cît şi în controlul proceselor s-au obţinut progrese semnificative. Sînt trecute în revistă cîteva opţiuni actuale în ambele domenii, indicînd atît cîteva aspecte comune, cît şi specifice, cu privire la organizare, proiectare, implementare, costuri şi eficienţă. Devine evident, că eficienţa sistemelor de PAD pentru conducerea producţiei depinde de eficienţa nivelului „executiv", cuprinzînd calculatoare de proces, reţele în timp real/rezervă activă şi/sau terminale distribuite de culegere a datelor, asigurînd o „interfaţă" puternică între cele două niveluri. Se propune o cale unică de realizare a sistemelor dedicate şi/sau distribuite de culegere, transmitere, prelucrare şi reglare în timp real, similar cu metodologia generală existentă, care satisface cerinţele conducerii producţiei, dar nu este aplicabilă pentru prima.

During the last years, significant progress in the design and implementation of EDP systems in production management as well as in process control have been achieved. Some actual options are reviewed in both fields showing some common as well as specific aspects referring to the organization design, implementation, costs and efficiency. It becomes obvious that the efficiency of the EDP systems for production management depends on the efficiency of the „executive" level including process computers, real-time/back-up networks and/or distributed data acquisition terminals assuring a powerful „interface" between the two levels. A proposition is made for a unique way to realise dedicated and/or distributed real time data aquisition, communication, processing and control systems, similar to the existing general methodology which meets the requirement of production management but is not suited for the previous one.

В последние годы, в проектировании и введении систем ПАД в управление производством и контроль процессов достигнуты значительные успехи. В связи с этим, делается обзор некоторых современных тенденций в обеих областях, с указанием определенных общих и специфических аспектов относительно организации, проектирования, введения, стоимостей и эффективности. Становится очевидным, что эффективность систем ПАД в управлении производством зависит от эффективности « исполнительного » уровня, охватывающего вычислительные машины, сети реального времени (активный резерв и) или распределенные наконечники для сбора данных, обеспечивающие сильное контактное взаимодействие между двумя уровнями. Предлагается единый подход к реализации посвященных и/или распределенных систем сбора, передачи, обработки и регулировки в реальном времени, сходный с существующей общей методикой, которая отвечает требованиям управления производством, но неприложима для первой.

În programul actual de dezvoltare economică, proiectanţilor, constructorilor şi beneficiarilor de echipamente şi sisteme informatice le revin sarcini deosebite, subliniate cu un spirit analitic profund în recentele documente de partid. Finalitatea acestor sarcini rămîne în continuare creşterea eficienţei economice şi ridicarea ca'itătii producţiei şi a muncii, dar după zece ani se impune în mod raţional o analiză a ceea ce a fost şi o perspectivă a ceea ce va trebui să fie în următorii ani. Lucrarea nu-şi propune această analiză la modul general şi exhaustiv, ci doreşte să semnaleze unele „locuri înguste" în abordarea actuală şi unele soluţii posibile din punctul de vedere al beneficiarului direct de sisteme informatice pentru conducerea producţiei.

Dr. ing. VICTOR LAIBER, Combinatul petrochimic Midia-Constanţa.

1. Producția — un subsistem informatic (SS.I.)

În accepțiunea generală, întreprinderea este considerată un sistem. Prin prelucrarea automată a datelor (P.A.D.) aferente diferitelor activități se creează un sistem informatic (S.I.), a cărui complexitate depinde de ponderea procedurilor de P.A.D. În aceeași accepțiune, subsistemele informatice componente sînt delimitate aproximativ de funcțiunile întreprinderii, principalul SS.I. fiind cel aferent activității de producție. Conținutul-cadru al SS.I. / Producție este definit, precum și relațiile sale de interdependență cu celelalte SS.I. (comercial, financiar — contabil, gestionarea mijloacelor fixe, investiții, personal). Scopul final al unui sistem informatic pentru conducere (S.I.C.), cuprinzînd toate subsistemele, este acela de a putea obține, cu o întîrziere minimă față de desfășurarea procesului de producție, principalii indicatori economici ai întreprinderii și de a putea lua deciziile optime pe baza criteriilor oferite de S.I.C. Dar, calitatea și eficiența deciziilor:

— nu sînt direct proporționale cu volumul de date obținute prin P.A.D.;

— sînt direct proporționale cu reducerea perioadei dintre fenomenul de producție și obținerea datelor.

În legătură cu primul aspect, trebuie luat în considerare faptul că există un volum maxim de date care poate fi analizat de un conducător, dincolo de care se creează confuzie prin redundanță („haos informațional"). Similar, există pentru fiecare nivel de conducere, un grad optim de comprimare a informațiilor dincolo de care acestea își pierd calitatea „informațională" (fig. 1).

În ceea ce privește cel de-al doilea aspect, mulți proiectanți de S.I.C. sau conducători folosesc cu predilecție termenul de „timp real", dorind să accentueze reducerea timpului dintre fenomen și decizie prin accesul, eventual în mod direct, la o bază de date prin terminale. Acest mod eficient de lucru creează, însă, numai impresia de „timp real", conținutul acestei noțiuni fiind de fapt altul, așa cum va rezulta din capitolele următoare.

2. Abordarea actuală a producției ca sistem informatic

Aspectele legate de producția bunurilor materiale se abordează astăzi prin mijloacele specifice informaticii prin două grupe mari de lucrări: proiecte de subsisteme informatice pentru conducerea activității de producție în cadrul S.I.C. și proiecte (fig. 2 *a*) de conducere a proceselor tehnologice cu calculatoare de proces. Vom răspunde succint la principalele probleme abordate în prezent în ambele categorii de lucrări.

a. Subsisteme informatice pentru conducerea activității de producție.

— Care este modul de structurare a „băncii de date"?

În funcție de complexitatea și diversitatea producției întreprinderii, informațiile privind producția pot fi stocate într-una sau mai multe baze de date, structurate în mod corespunzător. Avantajele unei singure baze de date, constînd din eliminarea redundanței, creșterea vitezei de acces și efortul mai mic de proiectare, sînt ponderate de dezavantajele provenite

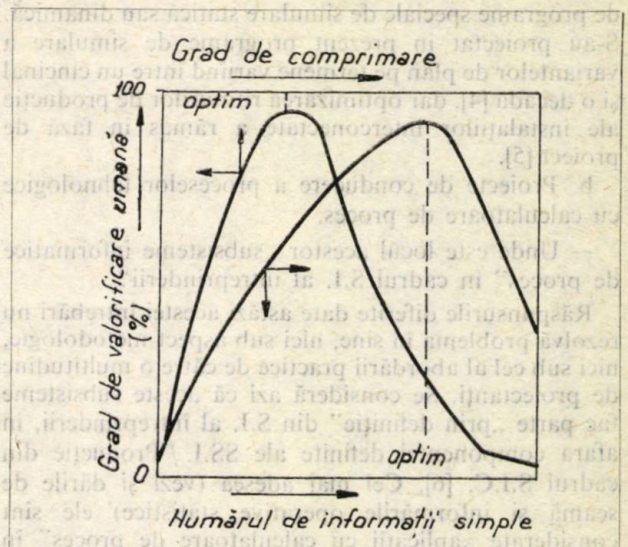


Fig. 1. Relațiile dintre numărul informațiilor simple, gradul de comprimare și gradul de valorificare umană posibilă a informațiilor.

din dificultatea administrării și exploatării, dimensiunea echipamentelor. Odată cu dezvoltarea cercetărilor teoretice în direcția modelării semantice a bazelor de date și a cristalizării conceptului de descentralizare, azi se preferă gruparea informațiilor în baze de date specializate, mai mici. Dificultățile de gestionare a lor vor fi surmontate în viitorul apropiat odată cu punerea la punct a unor microprocesoare specializate pentru baze de date [3].

— Care sînt algoritmii de calcul al cheltuielilor de producție?

Problema nu este dificilă teoretic, deși practic trebuie rezolvate uneori calcule iterative destul de laborioase pentru închiderea bilanțurilor de producție sau repartizarea consumurilor de utilități pe produs, avînd un grad mare de specificitate al întreprinderii.

— Algoritmi de programare, lansare și urmărire a producției.

Pînă în prezent, încercările în acest domeniu au rămas și în industria chimică fără succese de durată [1]. Acești algoritmi sînt deosebit de complecși, din cauza diversității mari a proceselor (continue, discontinue, de prelucrare mecanică, de tip prestări etc.). Optimizarea planurilor de producție a avut și mai puțin succes. cauzele rezidînd în incompatibilitatea acestor metode, în multe cazuri, cu practicile economice curente și stilul de conducere [1].

— Cum se aplică metodele de simulare?

Interdependența instalațiilor și intercorelația avansată a proceselor este o caracteristică esențială a marilor combinate chimice și petrochimice. Condițiile dificile de depozitare a produselor lichide sau gazoase (temperaturi pînă la —100°C, presiuni pînă la 10—15 ata, atmosferă de gaz inert etc.) influențează ritmul producției. În condițiile existenței unor surse numeroase de perturbații externe (cereri pentru sortotipodimensiuni neplanificate, modificarea calității materiilor prime etc.) și interne (opriri accidentale, revizii neplanificate, reduceri de resurse energetice sau de utilități etc.) nu se poate concepe o conducere rațională decît pe baza unor criterii de decizie puse la dispoziție

de programe speciale de simulare statică sau dinamică. S-au proiectat în prezent programe de simulare a variantelor de plan pe termene variind între un cincinal şi o decadă [4], dar optimizarea ritmurilor de producţie ale instalaţiilor interconectate a rămas în fază de proiect [5].

b. Proiecte de conducere a proceselor tehnologice cu calculatoare de proces.

— Unde este locul acestor „subsisteme informatice de proces" în cadrul S.I. al întreprinderii?

Răspunsurile diferite date astăzi acestei întrebări nu rezolvă problema în sine, nici sub aspect metodologic, nici sub cel al abordării practice de către o multitudine de proiectanţi. Se consideră azi că aceste subsisteme fac parte „prin definiţie" din S.I. al întreprinderii, în afara componentei definite ale SS.I. / Producţie din cadrul S.I.C. [6]. Cel mai adesea (vezi şi dările de seamă şi informările operative statistice) ele sînt considerate „aplicaţii cu calculatoare de proces" în afara S.I.C., neconstituindu-se însă într-un sistem informatic echivalent, în acelaşi mod (fig. 2a).

— Cum se realizează tehnic, cuplarea procesului la calculator?

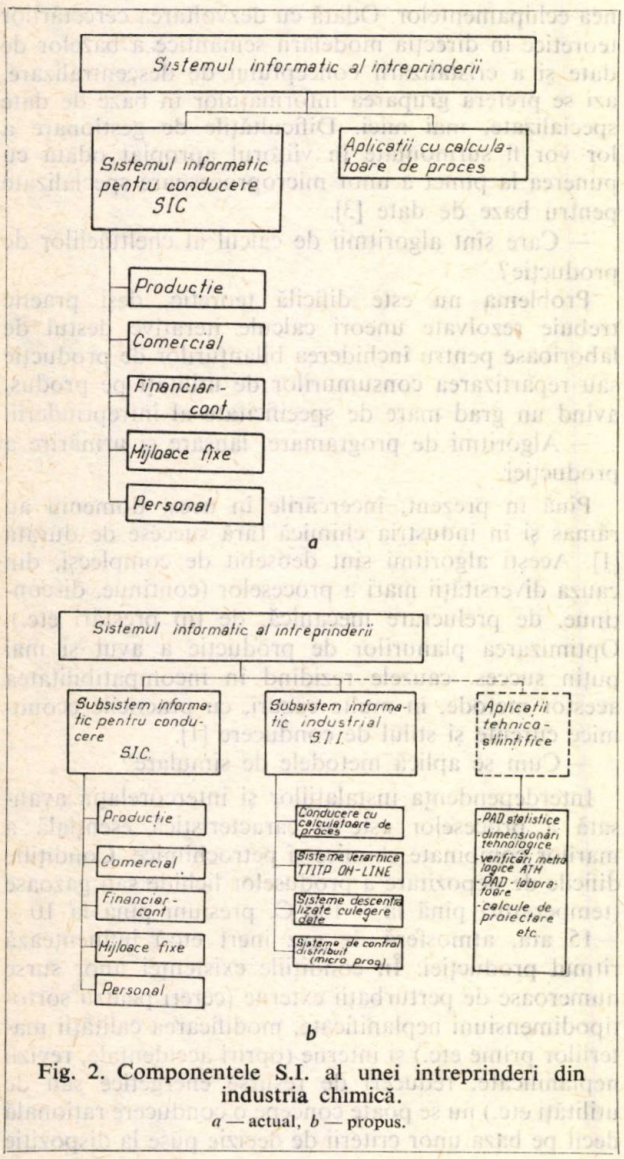


Fig. 2. Componentele S.I. al unei intreprinderi din industria chimică.
a — actual, *b* — propus.

Cuploarele româneşti realizate rezolvă problema în mod specific de la caz la caz: convertirea semnalelor de 0,2—1 kgf/cm², 2—10 mA, de tip mV de la termocupluri, cuplarea semnalelor numerice de la echipamente care posedă înglobate convertoare analog/numerice, cuplarea microprocesoarelor „dedicate" unor bucle de reglare complexe, cuplarea regulatoarelor pneumatice sau electronice, cuplarea analizoarelor în flux etc. Nu există încă o interfaţă-standard, modulată, din care să se poată configura, fără o proiectare suplimentară, interfaţa necesară. Multitudinea de conversii influenţează negativ mentenabilitatea, precizia şi fiabilitatea sistemului.

Problema este similară şi în cazul programelor de bază de proces. Pînă în prezent s-au elaborat de către I.P.A. două versiuni de limbaje de tip „fill-in-the-blanks" (DELIS, SUPROS), dar ele încă nu pot fi achiziţionate pentru calculatoarele de proces Felix C32P ca program-produs, fiind necesar să fie reproiectate parţial în mod specific pentru fiecare aplicaţie în parte. În ceea ce priveşte noile tipuri de calculatoare de proces, configurate pe baza unităţilor centrale tip CORAL sau I-100, încă nu există un „limbaj de proces" testat în aplicaţie.

— Care este structura optimă a unui sistem multinivel, ierarhic sau distribuit de P.A.D. pentru o anumită configuraţie tehnologică?

În ultimii ani au apărut cîteva proiecte pentru „sisteme dispecer în timp real", cuprinzînd structura de echipamente şi de funcţiuni. Încrederea beneficiarilor în astfel de sisteme este însă ponderată, din cauza faptului că aceste proiecte nu conţin calcule privind gestiunea de memorie şi de timp a calculatoarelor din sistem, sistemele de validare ale datelor, calcule de optimizare a structurii de echipamente, bazate pe funcţiile de disponibilitate abordate teoretic în literatura de specialitate. Numai acestea din urmă ar putea justifica oportunitatea (necesitatea sau eficienţa) unor rezerve funcţionale active şi pasive (multiprocesoare, respectiv calculatoare „stand-by") sau utilizarea unor microprocesoare pentru accesul comun la o bază de date de către mai multe calculatoare.

— Care sînt sistemele optime din punct de vedere tehnic şi al eficienţei, pentru raportarea operativă a producţiei şi transmiterea optimă a mesajelor?

În funcţie de complexitatea întreprinderii, aria de răspîndire şi dotarea existentă cu tehnică de calcul, pînă în prezent există în industria chimică:

— raportarea telefonică la dispecerat, unde datele sînt introduse prin sisteme de introducere a datelor (tastatură şi display, S.I.D.) în calculator;

— transmiterea prin om a rapoartelor de tură manuale la calculator în vederea P.A.D.

Există proiecte şi pentru introducerea datelor de producţie în calculator prin S.I.D. descentralizate, sau pentru teletransmiterea datelor culese „on-line" prin sisteme ierarhice tip dispecer.

— Analiza cost/beneficiu

Eficienţa introducerii calculatoarelor de proces este adesea calculată prin similitudine cu eficienţa altor sisteme informatice, după o metodologie estimativă (I.C.I.), sau este apreciată după aplicaţii similare din literatură, realizate însă în alte condiţii tehnico-economice.

Uneori, pentru aplicații în instalații care funcționează de mai mult timp, beneficiarii viitorului calculator au reușit ca, în cadrul unor studii interne, să stabilească cantitativ rezervele exploatabile ale instalațiilor, prin prelucrarea statistică a datelor de funcționare, culese manual pe o perioadă mai lungă [7].

Nu se fac analize cost/beneficiu pentru variantele de structuri ierarhice, caz în care tocmai acest indicator ar fi funcția-obiectiv, iar fiabilitatea, una din restricții.

3. Interfața dintre conducerea procesului și conducerea producției — o verigă lipsă

Analizînd componentele și structura SS.I. / Producție, precum și sursele potențiale de eficiență a realizării sale, se constată că sursa majoră de beneficii este producția fizică sau valorică obținută suplimentar, odată cu micșorarea consumului fizic de materii prime, auxiliare și de energie, deci tocmai ceea ce se poate obține în principal cu calculatoarele de proces. Desigur, și măsurile organizatorice și deciziile tactice și strategice constituie surse de eficiență a producției, dar numai cu condiția ca informațiile din proces să ajungă cu precizia, cu viteza, cu gradul de comprimare acolo unde se iau aceste măsuri sau decizii, care, la rîndul lor, trebuie să ajungă la nivelul execuției. „Conducerea" la nivelul procesului și al activității de producție are sensuri diferite, de unde și imposibilitatea abordării celor două activități în mod unitar în același subsistem; ele trebuie tratate separat în cele două subsisteme și trebuie pusă întrebarea: Care este relația dintre procese și producție, sau cum circulă informațiile privind producția de la nivelul de execuție la cel de conducere și în sens invers?

Iată deci o verigă lipsă, la limita căreia ajung atît proiectanții de calculatoare de proces dintr-o direcție, cît și de sisteme informatice pentru conducere, din direcția opusă.

Trebuie subliniat aici că în industria chimică sînt încă destul de frecvente cazurile în care se confundă „urmărirea realizărilor față de plan" cu „raportarea și urmărirea operativă a producției". Ca o dovadă se pot exemplifica proiecte de SS.I. / Producție, care se „cuplează" la sisteme de conducere ierarhice cu calculatoare de proces prevăzînd alimentarea bazei de date a SS.I. cu datele culese de o mare diversitate de echipamente „on-line". Chiar dacă se vor realiza astfel de proiecte ambițioase de o fiabilitate adecvată funcției respective, este cert că urmărirea realizării producției, calculul abaterilor de la prețul de cost planificat și al indicatorilor nu se poate face pe baza informațiilor operative, ci pe baza documentelor contabile în care se consemnează mișcările de produse, materii prime, auxiliare, utilități etc.

4. Conducerea producției și conducerea proceselor — obiectele a două subsisteme informaționale

Analizînd caracteristicile, funcțiunile și posibilitățile de realizare a sistemelor informatice legate de activitatea de producție în mod necesar se ajunge la următoarele concluzii:

a. Trebuie identificate și recunoscute două subsisteme informaționale care se impun a fi analizate în

Tabelul 1

TABEL COMPARATIV PRIVIND S.I.C./PRODUCȚIE ȘI S.I.I.

Criteriul	S.I.C./Producție	S.I.I.
Funcțiune	planificare, programare, urmărirea realizării planului, indicatori	— conducerea proceselor, transmiterea datelor/mesajelor de la / la nivel execuție, simulare, raportare operativă centralizată
Destinație	conducerea tactică și strategică	conducere operativă și execuție
Intrări	documente contabile	date on-line, rapoarte de tură
Ieșiri	situații fizice și valorice ale producției	rapoarte centralizate de producție, mesaje de operare, instrucțiuni de manevre operative
Perioada dintre fenomen și P.A.D.	24—48 ore	0,1—1 oră
Perioada dintre P.A.D. și decizie	6—8 ore	0,1—1 oră
Echipamente	calculator de gestiune	calc. gestiune + terminal/ terminale sau sistem ierarhic de calculatoare și sistem culegere date descentralizate on-line cu sau fără back-up off-line
Chelt. ptr. echipamente	100%	150—500%
Chelt. ptr. proiectare	100%	800—900% (exclusiv modelele de conducere a proceselor)
Metodologia de proiectare	I.C.I.	nu există
Posibilitatea utilizării proiectelor tip	circa 80%	circa 10%
Fazele de proiectare	— temă tehnică — proiect de ansamblu — proiect tehnic — elaborare programe — manual de prezentare — manual de utilizare — manual de exploatare	— temă tehnică — analiză de proces tehnologic — analiză de sistem de proces — analiză de sistem programe — caiet de sarcini — proiecte de uzinare echipamente — proiecte de instalare echipamente — proiecte execuție legături proces — elaborare programe — manual de prezentare sistem inf. proces — manual de utilizare sistem inf. proces — manual instruct./exploatare sistem inf. proces — manual de prezentare programe aplicative — manual de utilizare programe aplicative — instr. exploatare programe aplicative — documentație de implementare — documentație de validare

vederea preluării lor de către sisteme informatice, realizîndu-se astfel (fig. 2 b):

A — Subsistemul informatic pentru conducerea activității de producție (SIC/Producție), în cadrul S.I.C.

B — Subsistemul informatic pentru conducerea proceselor sau Subsistemul informatic industrial (S.I.I.).

b. Cele două subsisteme au funcțiuni diferite, circuite informaționale proprii diferite și se realizează în condiții tehnice diferite, cu cheltuieli și cu structuri diferite. De asemenea, posibilitățile lor de realizare, duratele de realizare, sursele de eficiență sînt diferite.

c. Aceste deosebiri de esență nu permit o abordare metodologică, tehnică și organizatorică unitară, și ca atare se impun reglementări noi în această direcție, pentru realizarea subsistemelor informatice industriale.

Principalele deosebiri dintre cele două subsisteme rezultă sintetic din tabelul 1. Datele procentuale se referă la un combinat petrochimic de dimensiuni mari, cu 20—25 de instalații tehnologice și 8—10 miliarde lei producție-marfă anual. Pentru marile combinate petrochimice noi sau cu alt profil din industria chimică, valoarea investițiilor pentru introducerea echipamentelor de P.A.D. și a S.I. (incluzînd echipamente auxiliare, construcții etc.) ating 0,2—0,5% din valoarea totală a investiției, în valoare absolută o cifră surprinzător de mare. Realizarea indicatorilor tehnico-economici ai acestor investiții este o sarcină obligatorie pentru beneficiarii acestora. Acest lucru, însă, este condiționat de abordarea cu responsabilitate de către toți factorii implicați în realizarea lor a concepției generale, a proiectării și realizării sistemelor informatice și a echipamentelor aferente, a creării cadrului organizatoric pentru realizarea, exploatarea și întreținerea acestor sisteme.

Analizînd problemele enunțate, împreună cu tabelul comparativ, concluzia se relieează de la sine. Trebuie acordată și S.I.I. o atenție cel puțin egală cu cea acordată S.I.C./Producție. Cu alte cuvinte, tot ce s-a realizat pozitiv sub aspect tehnic, metodologic și organizatoric și tot ce se va realiza în continuare ca o perfecționare continuă pentru S.I.C., în general, și SIC/Producție, în special, trebuie avut în vedere cu același simț de răspundere și maturitate profesională și pentru S.I.I.

5. Opțiuni pentru realizarea unui S.I.I.

În concepția tehnică și organizatorică actuală un Sistem informatic industrial trebuie să fie un sistem de echipamente și algoritmi care să realizeze următoarele funcțiuni:

a) culegerea, validarea, conversia și prelucrarea primară a datelor care caracterizează procesele tehnologice de bază și auxiliare ale întreprinderii, evidența automată a datelor de funcționare;

b) transmiterea la un punct central a informațiilor;

c) prelucrarea informațiilor;

d) elaborarea automată a unor decizii sau a unor criterii de decizii la diferite niveluri ale conducerii proceselor tehnologice;

e) transmiterea deciziilor spre punctele de execuție (elemente de execuție ale buclelor de reglare, operatorii tehnologi, conducerea tehnică a instalațiilor, conducerea sectoarelor operative de tip dispecerat etc.), sub formă de semnal analogic sau numeric, de mesaj tipărit sau afișare grafică etc.

f) crearea și administrarea unei baze de date pentru conducerea operativă a proceselor de fabricație, și legătura (on-line sau off-line) cu baza de date a S.I.C./Producție.

Desigur, în funcție de complexitatea întreprinderii și a tipurilor de echipamente funcționale acestea pot să fie distribuite sau descentralizate, dar proiectul trebuie realizat în întregime.

Se observă că realizarea unui S.I.I. implică un nivel înalt de intercorelare a unor activități specifice automatizării convenționale, electronicii aplicate, prelucrării automate a datelor, ingineriei de sistem, ingineriei tehnologice și conducerii operative. Sînt implicate tehnici avansate bazate pe teoria reglării automate și a controlului optimal, a tratării digitale a informațiilor, pe teoria sistemelor, a modelării matematice și a cercetării operaționale. Din punct de vedere practic, toate acestea înseamnă necesitatea realizării unor echipamente de un înalt nivel tehnic: traductoare de mare precizie, regulatoare cu funcțiuni complexe de mare fiabilitate, convertoare analog/analogice, analog/numerice și numeric/analogice, microprocesoare „dedicate", interfețe de echipamente de P.A.D., calculatoare electronice, sisteme de reglare distribuită, sisteme de culegere descentralizată a datelor on-line și off-line, echipamente de teletransmitere a datelor, periferice conversaționale, terminale inteligente, echipamente de rezervă activă sau pasivă și echipamente de gestionare a acestora.

Complexitatea sistemelor de programe care să realizeze funcțiunile menționate este considerabilă, dar nu se va insista aici asupra lor.

Pentru realizarea practică a S.I.I., fără de care cu greu se pot întrevedea rezultatele cantitative ale S.I.C., sînt necesare în prezent unele acțiuni prioritare, dintre care se vor puncta cele mai importante:

— Stabilirea unei metodologii unitare de realizare a S.I.I.

Avantajul principal constă în reducerea cheltuielilor de proiectare și a duratei de realizare, prin eliminarea unor documentații redundante, necorelate între diverșii proiectanți. Documentațiile-tip trebuie să cuprindă și elementele principale ale organizării fluxului informațional la nivelurile de execuție ale proceselor de fabricație.

— Stabilirea conținutului „Livrărilor complexe" de calculatoare.

În acest domeniu, trebuie coordonată activitatea de integrare a echipamentelor și a programelor furnizate de „subfurnizorii" respectivi, precum și stabilirea exactă a documentației aferente sistemelor: cărți tehnice pentru uzinarea, exploatarea și întreținerea echipamentelor; documentația completă a programelor de sistem și de aplicație, suporții programelor, instrucțiuni de transport, montaj punere în funcțiune, depanare, testare și exploatare.

— Elaborarea modulelor de software pentru sistem.

Se impune concepția și realizarea unor sisteme de bază de proces (pachete orientate pe conducerea proceselor tehnologice sau compilatoare de limbaje de proces) ca produse — program, configurabile și utilizabile de către beneficiari, fără reproiectarea lor speci-

fică pe aplicații. Ca o consecință imediată ar rezulta reducerea timpului de proiectare, realizarea și implementarea programelor, ca și reducerea în mare măsură a intercondiționărilor dintre proiectanții pentru calculatoare, automatizări convenționale și tehnologice cu efecte economice evidente.

Activitatea proiectanților de S.I.I. s-ar putea concentra mai mult asupra efectuării calculelor privind gestiunea de timp și de memorie a sistemelor, fiabilitatea sistemelor, posibilitățile de creștere a fiabilității sistemelor interconectate, posibilitățile de interconectare a echipamentelor de tipuri diferite, sisteme de validare a datelor și a transmiterii lor la distanță, studiul aspectelor ergonomice și psihologice ale interfeței calculator-operator uman.

— Elaborarea unei metodologii de calcul al eficienței economice.

O astfel de metodologie ar trebui să țină seama atît de cazurile în care un S.I.I. se suprapune în mod necesar, integral sau parțial peste un sistem informațional existent, cît și în cele cînd el se proiectează odată cu tehnologia propriu-zisă. Întrebarea la care o analiză a eficienței economice ar trebui să răspundă nu este cea clasică: „Este investiția preconizată rentabilă?" ci una nouă: „Care este configurația optimă pentru ca funcțiunile S.I.I. să poată fi realizate cu cheltuieli minime?". Se observă că la nivelul dezvoltării tehnico-economice actuale, existența S.I.I. trebuie considerată necesară, deoarece se poate admite că inexistența sa ar putea avea urmări nedorite, greu sau imposibil de evaluat cantitativ.

— Crearea unui nou cadru organizatoric pentru întreținerea și exploatarea S.I.I.

În timp ce producția de echipamente, activitatea de conducere și realizare a programelor au un cadru adecvat de desfășurare prin eforturile considerabile depuse în ultimii zece ani în domeniile respective, cadrul de desfășurare a activității de întreținere și exploatare a S.I.I. în întreprinderi reclamă încă îmbunătățiri. Acestea se referă, în principal, la necesitatea de a organiza activitatea legată de S.I.I. în cadrul unităților de informatică din întreprinderile din industria chimică în mod similar cu cea legată de S.I.C. În principal, este necesară înființarea unor colective (ateliere) de implementare și exploatare pentru S.I.I., similare cu cele existente pentru S.I.C., cu atît mai mult, cu cît o aplicație din cadrul S.I.I. nu poate fi considerată încheiată după darea în exploatare, deoarece modificările de tehnologie, înlocuirile aparaturii de măsură, elaborarea noilor modele matematice (modele statistice pe baza P.A.D. din proces pe durate mai lungi) reclamă existența unui personal adecvat. De asemenea, limitarea numărului de personal aferent acestor activități trebuie făcută în funcție de noile criterii caracteristice S.I.I., cele pentru S.I.C., nefiind aplicabile. O asistență tehnică necorespunzătoare pentru S.I.I. poate afecta grav funcționarea însăși a întreprinderii și poate lipsi S.I.C./Producție de datele operative necesare conducerii tactice și strategice.

6. Concluzii

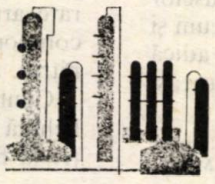
Dezvoltarea impetuoasă a automatizării complexe a proceselor din industria chimică și a utilizării echipamentelor de calcul impune luarea în considerare a acestora în realizarea sistemelor informatice ale marilor unități productive. Modelele de conducere a activității de producție nu pot fi eficiente decît printr-o furnizare operativă a informațiilor de la nivelurile de execuție și preluarea operativă a deciziilor la aceste niveluri. Investițiile mari pentru calculatoare de proces, sisteme ierarhice de tip dispecer sau sisteme distribuite de prelucrare automată a datelor nu se pot justifica decît prin eficiența deciziilor luate pe baza informațiilor la nivelurile de conducere. Interfața dintre ele, „veriga lipsă", nu poate fi soluționată decît luînd în considerare două subsisteme informatice distincte S.I.C. și S.I.I. și creînd cadrul tehnic și organizatoric de realizare pentru ambele.

Realizarea S.I.I. va însemna în informatică „noua calitate", care urmează după o serie de acumulări cantitative prin realizarea S.I.C., deoarece numai împreună cele două subsisteme vor permite utilizarea practică a resurselor de creștere a eficienței producției, care se află la nivelul de execuție, adică în instalațiile chimice propriu-zise.

Bibliografie

1. PETEANU, V.: Viitorul electronicii și informaticii (coord. MIHAI DRĂGĂNESCU), Ed. Academiei R.S.R, 1979, p. 110.
2. SĂNDULESCU, I. și ROȘU, M. Ibidem, p. 190.
3. BALTAC, V. Ibidem, p. 61.
4. * * * Subsistem informatic pentru conducerea producției (proiect tehnic). Centrul de calcul al industriei chimice, 1979.
5. * * * Programe de optimizare și coordonare, I.C.I., București, 1979.
6. NICULESCU-MIZIL, E.: Buletin român de informatică, nr. 1, 1980, p. 5.
7. LAIBER, V., ș.a. Studiu de oportunitate privind introducerea unui calculator de proces în instalația de ACN", C. P. Pitești, 1975.

Intrat în redacție: 23. V. 1980



ANTON BUZAŞ
CORNEL FĂGĂRĂŞAN
LIVIA BUCERZAN

Coroziunea metalelor în tehnologiile monoaminelor alifatice inferioare

C.Z. 620.193:661.717.3

Lucrarea prezintă rezultate de laborator privind coroziunea metalelor şi aliajelor uzuale (alamă, cupru, aluminiu, oţel carbon, oţel aliat Cr-Ni) în tehnologiile de obţinere a aminelor alifatice inferioare prin procedeul amonolizei catalitice a funcţiunilor oxigenate sau reducerea nitrililor. Metalele şi aliajele neferoase prezintă o slabă rezistenţă pe cînd oţelurile se comportă bine în tehnologiile amintite. Este arătat efectul temperaturii, modului de contactare a probei şi efectul hidrogenului prezent în sistem; datele contribuind la o selecţie mai judicioasă a materialelor de construcţie.

The laboratory scale results concerning the corrosion of some metals and usual alloys such as brass, copper, aluminium Fe—C steel and Cr—Ni allied steel in the technologies for the inferior aliphatic amine production by the catalytic amonolysis of oxigenated functions or by nitrile compound reduction, are presented. The metals and nonferrous alloys present a low resistance while the steel materials behave satisfactorily. The temperature, contacting system and the presence of hydrogen effect were also presented and discussed; the obtained data are useful for a correct selection of the construction materials.

Изложены лабораторные результаты по коррозии металлов и сплавов общего назначения (латунь, медь, алюминий, углеродистая сталь, легированная сталь С -И) в технологии производства низших алифатических аминов способом каталитического аммонолиза кислородсодержащих функций или востановлением нитрилов. Цветные металлы и сплавы проявляют слабое сопротивление, вто время как стали хорошо ведут себя в упомянутых технологиях. Указан эффект температуры, способа контактирования образца и эффект водорода, присутствующего в системе. Полученные данные способствуют более правильному выбору конструкционных материалов.

Monoaminele alifatice inferioare: RNH_2; RR_1NH; RR_1R_2N(R; R_1; R_2; radicali alifatici cu 1—4 atomi de carbon, identici sau diferiţi, normali sau ramificaţi) sînt intermediari cu aplicaţii diverse, importanţa lor economică fiind marcată de creşterea şi diversificarea capacităţilor productive în ultimul deceniu. Procedeele industriale se bazează, în special, pe reacţii catalitice de amonoliză reductivă a funcţiunilor oxigenate, precum şi hidrogenarea nitrililor corespunzători.

Este cunoscut faptul că aminele ca atare sau sub formă de săruri au efect inhibitor asupra coroziunii metalelor [1—4] în diverse medii. Totuşi, datorită unor caracteristici specifice fabricaţiilor de amine, ca: diversitatea materiilor prime (alcooli, aldehide, cetone, nitrili), complexitatea fluidelor vehiculate prin instalaţii (prezenţa apei, amoniacului, hidrogenului, produselor finite şi secundare alături de materia primă), precum şi procedura frecventă de operare în campanii — adică fabricarea alternativă a diverselor amine pe aceeaşi instalaţie, justifică interesul pentru coroziunea metalelor în aceste tehnologii.

Odată cu lărgirea producţiei proprii de intermediari organici, problema coroziunii în acest domeniu devine de actualitate, întrucît alegerea judicioasă a materialelor de construcţie este una dintre premisele siguranţei şi rentabilităţii în exploatare.

Partea experimentală

Au fost folosite epruvete paralelipipedice confecţionate din table laminate de 3—4 mm grosime de alamă, cupru, aluminiu, oţel carbon, oţel aliat. Oţelul carbon a fost marca OL 37, iar oţelul aliat de tip crom-nichel marca V2A cu 17,5%; Cr; 9,14% Ni, 1,16% Mn. S-a lucrat în aparatură de sticlă, în condiţii statice, probele fiind imersate total în mediu sau suspendate pe fir de nichelină. Mediile de contact au fost preparate artificial sau luate din instalaţii pilot, conţinînd componente individuale (apă, amoniac, amine diferite, nitrili, aldehide etc.) respectiv amestecuri ale acestora.

Contactul cu epruveta metalică s-a realizat în fază lichidă sau de vapori, la temperatura ambiantă, respectiv la fierbere. Sistemul nu a fost aerat forţat. Viteza

Ing. ANTON BUZAŞ, ing CORNEL FĂGĂRĂŞAN şi chim. LIVIA BUCERZAN, Institutul de cercetări produse auxiliare organice, Mediaş.

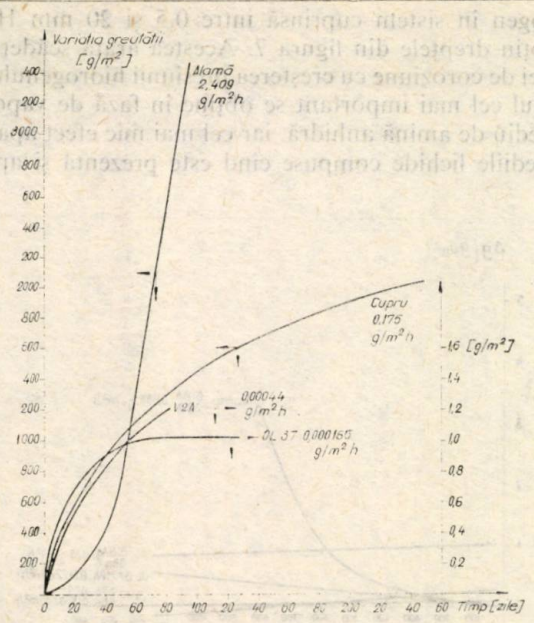


Fig. 1. Coroziunea în soluție apoasă amoniacală 25% la temperatura ambiantă.

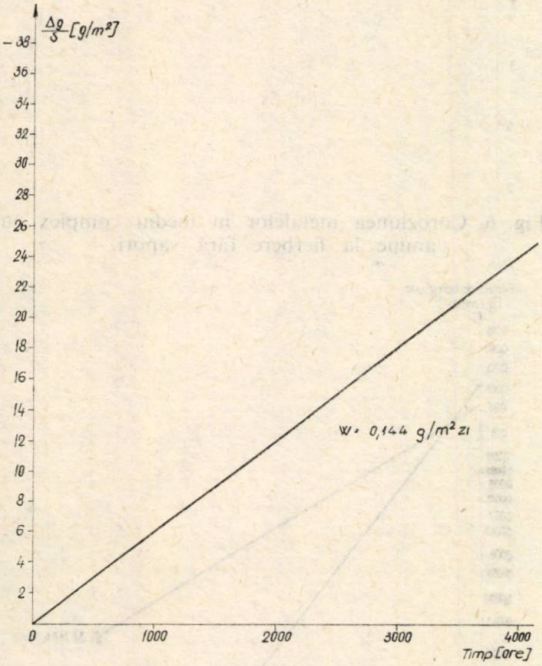


Fig. 2. Coroziunea oțelului carbon OL 37 în mediu de aldehidă butirică la temperatura camerei fără agitare.

de coroziune s-a urmărit gravimetric [5] iar evaluarea rezistenței la coroziune s-a făcut pe baza criteriilor stabilite în STAS 6976/64 [6].

Rezultate și discuții

Figura 1 reunește curbele obținute experimental pentru alamă, cupru, OL 37 și oțelul aliat V2A, în contact cu soluția apoasă de amoniac 25% la temperatura ambiantă. Alama suferă un proces de coroziune accelerat, atacul fiind neuniform și caracterizat prin dezincarea aliajului. Cuprul se corodează, uniform timp de circa 60 zile, apoi în continuare neuniform prin puncte. Se formează complecși aminocuprici hidratați. Alama și cuprul nu sînt utilizabile în prezența amoniacului apos. Oțelul carbon și oțelul aliat sînt perfect rezistente, cu viteză de coroziune descrescătoare în timp, mai pronunțat la OL 37 decît la V2A. Datele obținute concordă cu alte determinări [7].

În figura 2 este reprezentată coroziunea OL 37 în mediu de aldehidă butirică normală, cu conținut de apă de pînă la 0,5%, în condiții de temperatură ambiantă. Atacul corosiv este uniform, iar dreapta obținută arată o viteză constantă de 0,144 g/m² zi, ce denotă o rezistență bună. În prezența aminelor

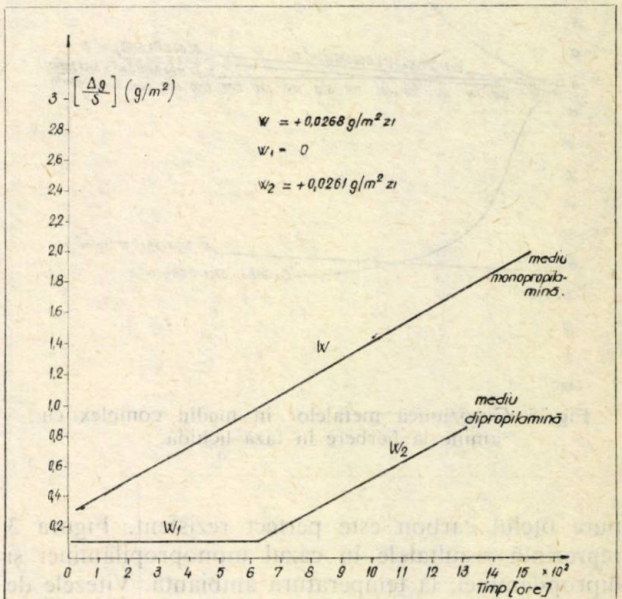


Fig. 3. Coroziunea oțelului carbon la temperatura camerei în mediu de propilamine fără agitare.

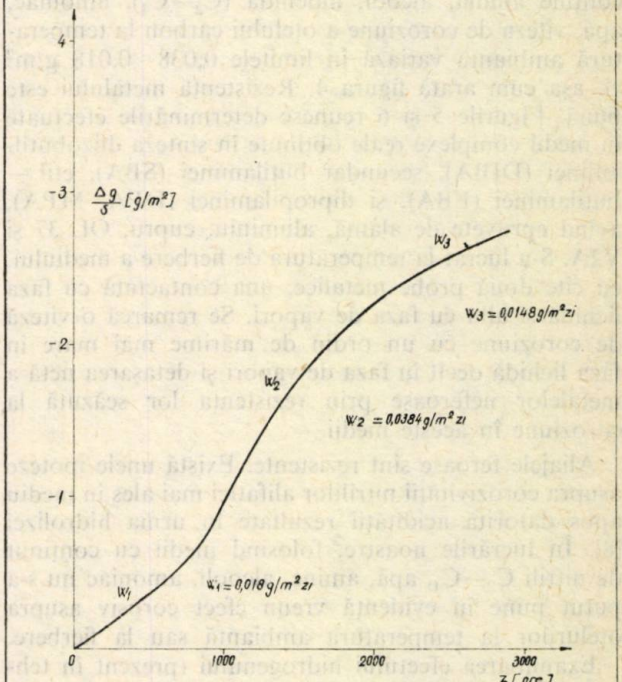


Fig. 4. Coroziunea OL 37 în produs brut de reacție temperatura ambiantă, fără agitare.

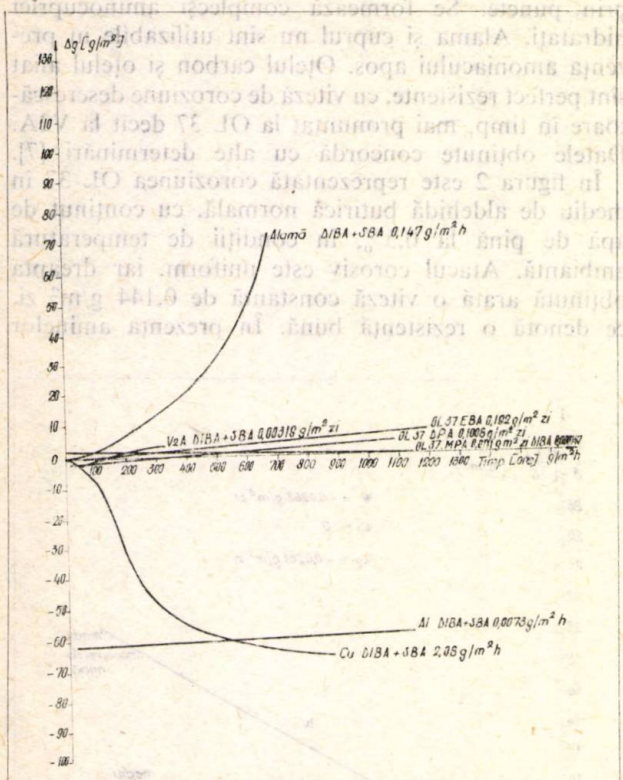


Fig. 5. Coroziunea metalelor în mediu complex cu amine la fierbere în fază lichidă.

pure oţelul carbon este perfect rezistent. Figura 3 reprezintă rezultatele în cazul monopropilaminei şi dipropilaminei, la temperatura ambiantă. Vitezele de coroziune găsite sînt constante, au ordin de mărime egal şi există o perioadă de inducţie de circa 25 zile în cazul aminei secundare. În mediu mai complex, care conţine amină, alcool, aldehidă (C_2—C_4), amoniac, apă, viteza de coroziune a oţelului carbon la temperatură ambiantă variază în limitele 0,038—0,018 g/m² zi, aşa cum arată figura 4. Rezistenţa metalului este bună. Figurile 5 şi 6 reunesc determinările efectuate în medii complexe reale obţinute în sinteza diizobutilaminei (DIBA), secundar butilaminei (SBA), etil — butilaminei (EBA), şi dipropilaminei (DPA, MPA), avînd epruvete de alamă, aluminiu, cupru, OL 37 şi V2A. S-a lucrat la temperatura de fierbere a mediului, cu cîte două probe metalice, una contactată cu faza lichidă şi alta cu faza de vapori. Se remarcă o viteză de coroziune cu un ordin de mărime mai mare în faza lichidă decît în faza de vapori şi detaşarea netă a metalelor neferoase prin rezistenţa lor scăzută la coroziune în aceste medii.

Aliajele feroase sînt rezistente. Există unele ipoteze asupra corozivităţii nitrililor alifatici mai ales în mediu apos datorită aciditătii rezultate în urma hidrolizei [8]. În lucrările noastre, folosind medii cu conţinut de nitrili C_2—C_4, apă, amine, alcooli, amoniac nu s-a putut pune în evidenţă vreun efect corosiv asupra oţelurilor la temperatura ambiantă sau la fierbere.

Examinarea efectului hidrogenului (prezent în tehnologiile aminelor alifatice inferioare) a furnizat interesante rezultate. Folosind aceleaşi medii complexe de amine, alcooli, nitrili, amoniac, apă, respectiv monopropilamină şi dipropilamină cu o presiune de hidrogen în sistem cuprinsă între 0,5 şi 20 mm Hg, se obţin dreptele din figura 7. Acestea arată scăderea vitezei de coroziune cu creşterea presiunii hidrogenului. Efectul cel mai important se obţine în fază de vapori în mediu de amină anhidră. iar cel mai mic efect apare în mediile lichide compuse cînd este prezentă şi apa.

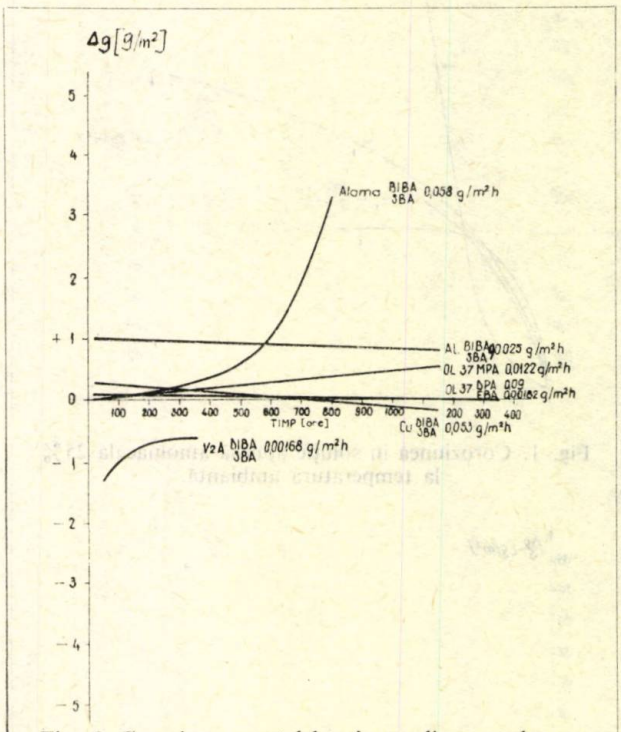


Fig. 6. Coroziunea metalelor în mediu complex cu amine la fierbere fără vapori.

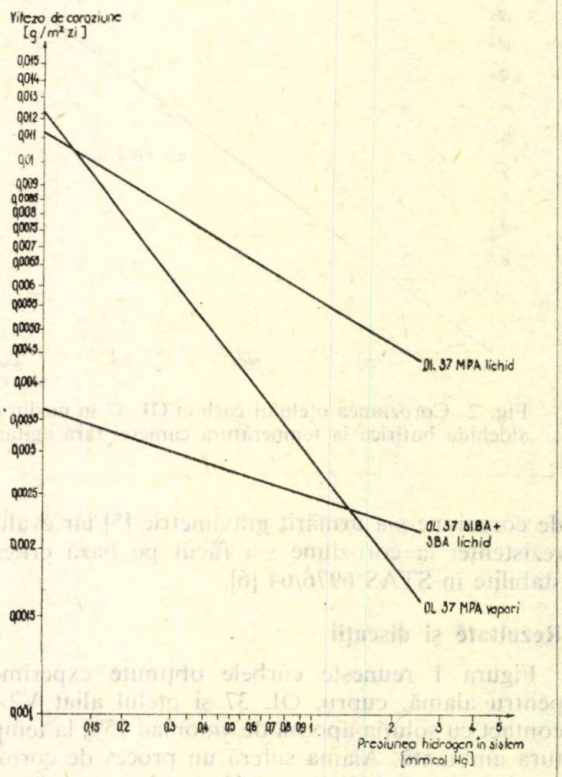


Fig. 7. Viteza de coroziune a oţelului carbon OL 37 la fierberea mediului în funcţie de presiunea hidrogenului din sistem.

Concluzii

Din studiul întreprins pentru evaluarea rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor uzuale în medii compuse din amine, alcooli, aldehide, cetone, nitrili alifatici inferiori, amoniac, apă — (medii întîlnite în sinteza aminelor alifatice) se desprind următoarele:

1. Metalele și aliajele neferoase au în toate condițiile experimentate o rezistență nesatisfăcătoare, suferind cu precădere o coroziune neuniformă, prin puncte.

2. Oțelul carbon și oțelul aliat tip Cr—Ni prezintă o coroziune uniformă, iar viteza de coroziune determinată permite utilizarea fără rezerve a acestor metale.

3. Efectul corosiv al mediilor studiate crește cu temperatura și este mai mare în fază lichidă decît în fază gazoasă pentru același mediu.

4. Nu s-a putut evidenția un efect corosiv al nitrililor alifatici în medii compuse. Se deduce că gradul de hidroliză este scăzut și aminele sau amoniacul prezent asigură în toate cazurile un *p*H alcalin.

5. Apa manifestă un efect coroziv sensibil diminuat în prezența aminelor datorită acțiunii inhibitoare pe care o au aminele.

6. Fenomenele de coroziune studiate pe OL 37 în contact cu amine pure și amestecuri tehnologice de amine, alcooli, nitrili, apă, etc arată o diminuare importantă în prezența hidrogenului, efect care depinde de presiunea hidrogenului din sistem. Apa frînează acest efect. Se presupune că hidrogenul intervine în termodinamica proceselor de electrod, efectul maxim fiind pe epruveta în fază de vapori unde presiunea parțială a hidrogenului este mai mare. Efectele nocive ale hidrogenului — cunoscute din utilajele de presiune ridicată (decarburarea, fragilizarea în hidrogen) nu sînt posibile la parametrii la care s-a lucrat și care există în instalațiile de amine.

Studiul de laborator nu a permis abordarea tuturor situațiilor posibile de coroziune cum ar fi eroziunea, cavitația, fisurarea sub tensiune și la oboseală, fragilizarea caustică, efectul aerării diferențiale și a temperaturii diferențiale [9] etc, rezultatele obținute însă pot contribui la o orientare de ansamblu în vederea selecționării mai judicioase a materialelor de construcție pentru instalațiile de sinteză a aminelor alifatice.

Bibliografie

1. DOBRE, R., Rev. Chim. **30**, nr. 1, 1979, p. 68.
2. MASLOVSKAYA, R. S., Kolloidn Zh., **37**, nr. 1, 1975, p. 70.
3. KUNITSUGU, A., Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaka **42**, nr. 11, 1974, p. 566 CA **82**, 1975, 114962.
4. TALAT, J. D., Proc. Semin. Electrochen. 14-th. 1973 p. 362 CA **82** 1975, 143889.
5. KLINOV, I. I. Coroziunea aparaturii chimice și materiale anticorosive. Ed. tehnică, București 1957.
6. * * * STAS 6976/64, Coroziunea metalelor. Terminologie.
7. RADOVICI, O., LUDOȘAN, E. și ROMAN, E. Rev. Chim. **28**, nr. 4, 1977, p. 362.
8. MIHAILOVA, G. V. și DOLINKIN, B. N. Himiceskaia Promișlenost, nr. 11, 1968, p. 833.
9. DECIEVES, M., Informations Chimie **109**, 1972, p. 103.

Intrat în redacție: 16. VIII. 1979

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Mn — Mangan. A-1. Geschichte. D-1 Koordinationsverbindungen 1. D-2 Koordinationsverbindungen 2. **Tratatul Gmelin de Chimie Anorganică. Mangan. A-1 Istoric. D-1 Compuși coordinativi, Partea 1. D-2 Compuși coordinativi, Partea 2.** Springer Verlag, Berlin, 1979, 1980.

Manganul este un metal strategic, de mare importanță pentru industria constructoare de mașini (component al unor aliaje și oțeluri) și aceasta explică în parte interesul acordat acestui metal în operațiunea de completare a tratatului Gmelin, precum și încercările de a recupera manganul din nodulii de pe fundul oceanului, descoperiți cu un secol în urmă.

Volumul A-1 prezintă istoria interesantă, plină de incertitudini a acestui element, cunoscut încă din secolul I al erei noastre, de greci și egipteni. Observînd schimbarea de culoare a cuprului de la roșu la alb, cauzată de formarea unui aliaj cu manganul, aceștia au crezut că au realizat o transmutare a metalului. Manganul pur a fost preparat în 1770 de I. G. Kaim din Viena și apoi de J. G. Galen (1774) căruia i s-a atribuit mult timp această descoperire. Cartea este îmbogățită cu citate grecești și latine, în original și constituie o lectură excelent documentată și interesantă pentru cititorul preocupat de istoria chimiei.

Volumul D-1 deschide o serie dedicată combinațiilor complexe ale manganului și tratează compușii cu liganzi neutri și chelatici, ca apa, alcoolii, fenolii, aldehidele, cetonele și dicetonele, chinonele, eterii și heterociclurile cu oxigen. Volumul D-2 continuă descrierea complecșilor de mangan, tratînd derivații cu acizi carboxilici (de exemplu, acetic, oxalic, malonic, gluconic, tartric, citric), ciano-manganații, cianato-, tiocianato- și selenocianato-complecșii. Acești compuși au fost intens studiați în ultimii ani, proprietățile lor magnetice prezentînd interes deosebit. Pentru cititorul român va fi plăcut să găsească numeroase referiri la literatura chimică românească.

Aceste volume se ridică la nivelul deja cunoscut al tratatului Gmelin, conțin o bogată informație și constituie instrumente utile de lucru pentru cercetător. Volumele viitoare ale seriei sînt așteptate cu mult interes.

I. HAIDUC

GABRIELA LEMNARU

Determinarea spectrofotometrică directă a molibdenului în prezența uraniului

C.Z. 543.42.062:546.77

Molibdenul formează cu peroxidul de hidrogen combinații colorate, stabile în mediu de acid sulfuric. Se propune o metodă de dozare spectrofotometrică rapidă care permite determinarea directă a molibdenului în compușii uraniului cînd cantitatea de uraniu este ⩽750 față de cea de molibden, în prezența fierului care este complexat cu acid fosforic. Sensibilitatea metodei este 3.10^{-4}, iar eroarea maximă 5%.

Molybdenum forms coloured combinations with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. A rapid spectrophotometric method is proposed to allow a direct determination of molybdenum in uranium compounds when the uranium amount is ⩽ 750 in comparison with the molybdenum amount in the presence of iron which is complexed with phosphoric acid. The sensitivity of the method is 3.10^{-4} and maximum error is 5 %.

Молибден образует с перекисью водорода цветные соединения, стабильные в среде серной кислоты. Предлагается метод скоростной спектрофотометрической дозировки, позволяющий прямое определение молибдена в ураниевых соединениях когда количество урана представляет ⩽ 750 по отношению к молибдену, в присутствии железа которое переводится в комплекс с фосфорной кислотой. Чувствительность метода равняется 3.10^{-4}, а максимальная погрешность 5%.

Pentru determinarea molibdenului în prezența unei cantități mari de uraniu, metodele fotocolorimetrice propuse în literatură, se bazează pe complecșii formați de molibden, (în majoritatea cazurilor redus la starea de valență cinci) cu diverși reactivi de culoare. Acești reactivi, nefiind specifici pentru molibden, pentru eliminarea interferențelor este necesară separarea molibdenului, fie prin precipitarea (sau extracția) cationilor interferenți, fie prin extracția molibdenului sau a complexului lui în solvenți organici.

Aceste operații de separare, uneori repetate, măresc durata unei analize și furnizează surse de erori, astfel încît o metodă care ar permite determinarea directă a molibdenului în prezența uraniului ar fi foarte utilă în sensul obținerii rapide a unor rezultate exacte.

În mediu acid, molibdenul formează peroxomolibdați de culoare galben-portocalie [1], stabili la concentrații ale acidului sulfuric cuprinse între 1,5—18 M [2], și care pot fi folosiți la determinarea fotocolorimetrică a molibdenului.

Studiind comparativ spectrele de absorbție ale complexului molibdenului cu apa oxigenată și ale sulfatului de uranil, Bacon și Milner [3] au arătat posibilitatea determinării molibdenului în prezența uraniului și au propus o metodă de dozare a molibdenului în aliajele binare U—Mo prin măsurarea absorbției compusului Mo—H_2O_2 la 368 nm, la concentrații ale acidului sulfuric de 1,5 M și a peroxidului de hidrogen 0,18 M. Ușoara absorbție a uraniului este eliminată prin aplicarea unui factor de corecție.

Buffereau și Genty [4] au ales o cale similară (concentrații 1,4 M H_2SO_4 și 0,18 MH_2O_2) și au determinat molibdenul între 0,5—10% în aliajele de uraniu, măsurînd absorbția complexului la 380 mm.

În această lucrare se prezintă optimizarea acestei metode prin stabilirea posibilităților de determinare a concentrațiilor de molibden mai mici de 0,5%, în prezența unor cantități mari de uraniu și a altor ioni.

Partea experimentală

Reactivi și aparatură:

- U_3O_8 p.a.
- $(NH_4)_2$ $Fe(SO_4)_2$ p.a.
- $(NH_4)_2$ MoO_4 p.a.
- H_2SO_4 p.a. $d = 1,83$
- H_2O_2 30% p.a.
- H_3PO_4 p.a.
- spectrofotometru tip Zeiss Jena VSU-1

Chim. GABRIELA LEMNARU, Centrul de cercetări și proiectări pentru metale radioactive, Măgurele — București.

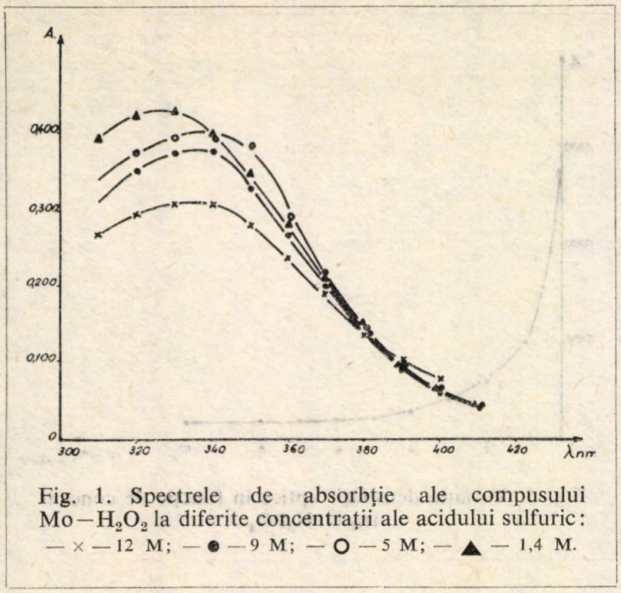


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale compusului Mo—H_2O_2 la diferite concentrații ale acidului sulfuric: — × — 12 M; — ● — 9 M; — O — 5 M; — ▲ — 1,4 M.

În prima etapă au fost studiați parametrii operaționali a căror modificare afectează sensibilitatea metodei, și anume: concentrația acidului sulfuric, concentrația peroxidului de hidrogen și lungimea de undă.

a. *Concentrația acidului sulfuric*

Complexul peroxomolibdenic este stabil într-un interval larg de concentrații ale acidului sulfuric, valoarea maximului de absorbție și lungimile de undă la care este situat acesta fiind în funcție de concentrația acidului, așa cum reiese din figura 1. Se observă că, în intervalul 12 M — 1,4 M H_2SO_4 valoarea maximului de absorbție crește și se deplasează spre lungimi de undă mai mici. La concentrații ale acidului sulfuric mai mici de 1,4 M, formarea compusului Mo—H_2O_2 este foarte lentă. Deoarece, pe de o parte concentrația de 1,4 M H_2SO_4 este suficientă și minim necesară pentru dezvoltarea unui compus stabil, iar pe de altă parte la această molaritate coeficientul de absorbție moleculară este mai mare decît la aciditați mai mari, experiențele au fost efectuate în soluție 1,4 M H_2SO_4.

b. *Concentrația peroxidului de hidrogen*

Din figura 2 se observă că de la concentrația de 0,018 M H_2O_2 absorbția compusului Mo—H_2O_2 se situează pe un palier, astfel încît concentrația de 0,036 M aleasă pentru experiențe asigură dezvoltarea completă a coloratiei.

c. *Lungimea de undă*

Studiind spectrele de absorbție optică ale molibdenului și uraniului în condițiile 1,4 M H_2SO_4 și 0,036 M H_2O_2 în domeniul 300—400 nm (fig. 3) s-a observat că, la 325 nm, unde absorbția compusului Mo—H_2O_2 este maximă, nu se pot efectua determinări deoarece absorbția uraniului este foarte mare, iar în regiunea minimului de absorbție a uraniului (circa 365 nm), absorbția molibdenului se reduce la jumătate.

În condițiile de lucru absorbția uraniului nu este influențată de prezența peroxidului de hidrogen, iar absorbția molibdenului este neglijabilă în regiunea

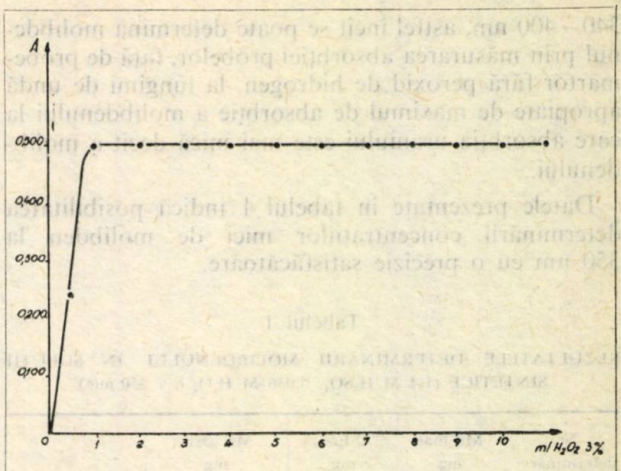


Fig. 2. Variația densității optice în funcție de concentrația H_2O_2.

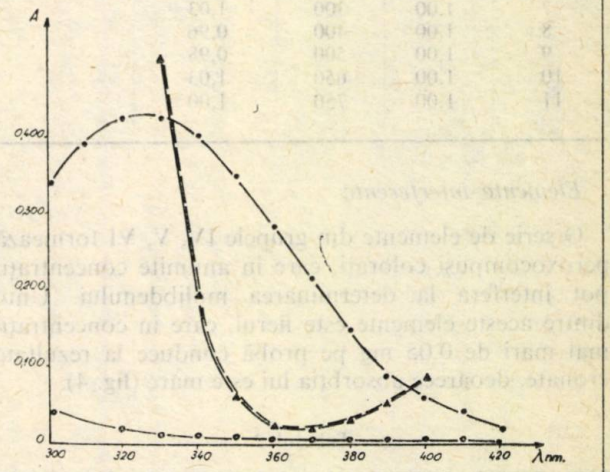


Fig. 3. Spectrele de absorbție ale molibdenului și uraniului (1,4 M H_2SO_4):
— ● — Mo—H_2SO_4; — O — Mo; — ▲ — U—H_2O_2; — — — — U.

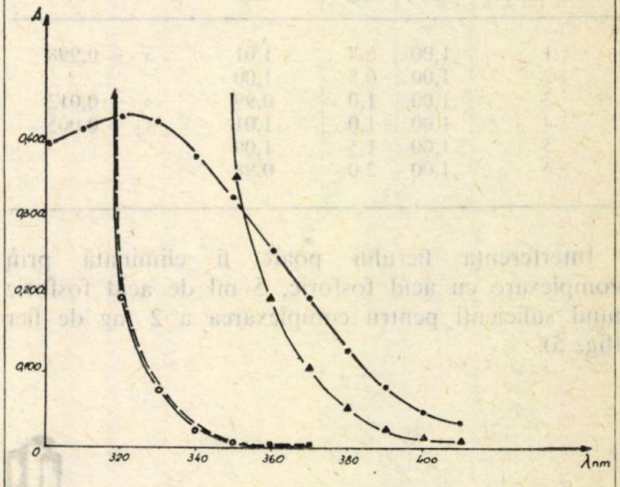


Fig. 4. Spectrele de absorbție ale molibdenului și fierului:
— ● — Mo—H_2O_2—H_3PO_4; — ▲ — Fe—H_2O_2;
— O — Fe—H_2O_2 —H_3PO_4; — — — — Fe—H_3PO_4.

340—400 nm, astfel încît se poate determina molibdenul prin măsurarea absorbției probelor, față de probemartor fără peroxid de hidrogen, la lungimi de undă apropiate de maximul de absorbție a molibdenului la care absorbția uraniului este mai mică decît a molibdenului.

Datele prezentate în tabelul 1 indică posibilitatea determinării concentrațiilor mici de molibden la 350 nm cu o precizie satisfăcătoare.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII MOLIBDENULUI ÎN SOLUȚII SINTETICE (1,4 M H_2SO_4, 0,036 M H_2O_2 $\lambda = 350$ mm)

Nr. determinări	Mo luat, mg	U luat, mg	Mo găsit, mg	
1	1,00	10	1,02	
2	1,00	20	0,95	$\bar{x} = 1,00$
3	1,00	40	1,02	$s = 0,029$
4	1,00	80	0,98	$s_{\bar{x}} = 0,0087$
5	1,00	160	1,02	
6	1,00	200	1,02	
7	1,00	300	1,03	
8	1,00	400	0,96	
9	1,00	500	0,98	
10	1,00	650	1,03	
11	1,00	750	1,00	

Elemente interferente

O serie de elemente din grupele IV, V, VI formează peroxocompuși colorați, care în anumite concentrații pot interfera la determinarea molibdenului. Unul dintre aceste elemente este fierul, care în concentrații mai mari de 0,05 mg pe probă conduce la rezultate eronate, deoarece absorbția lui este mare (fig. 4).

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII MOLIBDENULUI ÎN SOLUȚII SINTETICE (1,4 M H_2SO_4 0,036 M H_2O_2, 2,28 M H_3PO_4, $\lambda = 350$ nm)

Nr. determinărilor	Mo luat, mg	Fe luat, mg	Mo găsit mg	
1	1,00	0,4	1,01	$\bar{x} = 0,998$
2	1,00	0,8	1,00	
3	1,00	1,0	0,99	$s = 0,012$
4	1,00	1,0	1,01	$s_{\bar{x}} = 0,005$
5	1,00	1,5	1,00	
6	1,00	2,0	0,98	

Interferența fierului poate fi eliminată prin complexare cu acid fosforic, 5 ml de acid fosforic fiind suficienți pentru complexarea a 2 mg de fier (fig. 5).

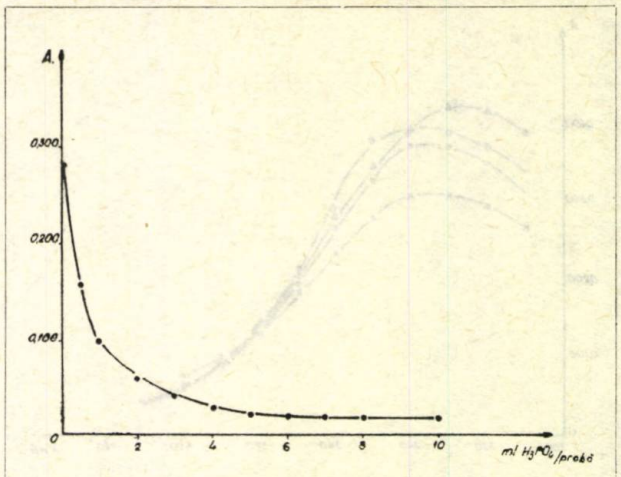


Fig. 5. Variația densității optice în funcție de concentrația H_3PO_4

Au fost efectuate o serie de determinări de molibden în soluții în care s-au introdus cantități variabile de fier (tabelul 2) și într-o probă sintetică obținută din U_3O_8, $(NH_4)_2MoO_4$, $(NH_4)_2$ $Fe(SO_4)_2$ (tabelul 3).

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII MOLIBDENULUI ÎN PROBE SINTETICE (U 70%, Fe 0,3%, Mo, 0,38%)

Nr. determinărilor	Mo, %	
1	0,412	$\bar{X} = 0,387$
2	0,393	$s = 0,0175$
3	0,368	$s_{\bar{x}} = 0,008$
4	0,389	$t = 0,875$
5	0,373	

Concluzii

Prin studiul întreprins se dovedește posibilitatea determinării directe a molibdenului în raporturi $\geqslant 1/750$ față de uraniu, în prezența fierului. Condițiile de lucru considerate optime sînt: 1,4 M H_2SO_4, 2,28 M H_3PO_4; 0,036 M H_2O_2, $\lambda = 350$ nm. Sensibilitatea metodei este $3 \cdot 10^{-4}$ iar eroarea maximă 5%.

Bibliografie

1. RIPAN R., CETEANU, I., Chimia metalelor, II, Ed. didactică și pedagogică, București, 1969.
2. PALILLA, F. C., ADLER, N., HISHEY, C. F., Anal. Chem. 25, 1953, p. 926.
3. BACON, A., MILNER G., W., Anal. Chim. Acta 15, 1956, p. 573.
4. BUFFEREAU, M., GENTY, C., Raport CEA-R, 1968, p. 3634.

Intrat în redacție; 2.VII. 1980

DAN GH. MANCAŞ

Identificarea hidrocarburilor policiclice aromatice din creozot prin gaz-cromatografie folosind coloanele capilare

C.Z. 543.544:547.565.2

Separarea şi identificarea unui număr de 19 hidrocarburi policiclice aromatice s-a realizat printr-o fracţionare simplă a probei de creozot, urmată de analiza GC a extractului pe o coloană capilară nepolară. Metoda propusă poate fi utilă pentru analiza de rutină a hidrocarburilor aromatice policiclice prezente în creozot.

The separation and identification of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons were accomplished by using a simple fractionation of a creosote sample followed by GC analysis of the extract on nonpolar capillary column. The method is proposed to be used for routine monitoring of PAH in creosote.

Достигнуто разделение и идентификация 19 ароматических полициклических углеводородов при помощи простого фракционирования образца креозота с последующим ГХ-анализом экстракта на неполярной капиллярной колонке. Предлагаемый метод можно применять при серийном анализе ароматических полициклических углеводородов в креозоте.

Creozotul se obţine din gudronul de cărbune şi este un amestec de substanţe între care fenolii ocupă un loc important [1]. În lucrare se abordează problema existenţei hidrocarburilor policiclice aromatice (HPA) în creozot, care prezintă un potenţial cancerigen dovedit prin studii experimentale şi epidemiologice. Riscul cancerigen poate fi mărit prin sinergism cu alţi compuşi [2—6]. Acest potenţial variază în interiorul clasei, 3, 4-benzo(a) pirenul fiind cel mai potent, de aceea se impune separarea şi identificarea fiecărui component. Tehnicile analitice folosite cu cele mai bune rezultate pentru analiza HPA în diferite medii sînt cromatografia în fază gazoasă (GC), folosind coloane umplute [7—9] sau capilare [10—14] şi cromatografia în fază lichidă (LC) [15—16]. GC, folosind capilare şi programare de temperatură, este considerată superioară LC de mare performanţă şi gradient de eluţie [17]. Pentru îndepărtarea din creozot a claselor de compuşi care pot interfera în analiza GC a HPA, s-a apelat la metode de purificare, cum sînt cromatografia pe coloană de silicagel [18, 19], repartiţia lichid-lichid (L-L) [20], cromatografia pe strat subţire [21], dar rezultate bune şi rapide s-au obţinut prin repartiţie L-L în sistemul utilizat de A r i t o [22]. Metoda propusă se caracterizează prin rapiditate (circa 2 ore) şi putere de separare, rezultatele fiind comparabile cu cele obţinute de alţi autori pentru analiza HPA prin GC în alte produse [10, 23].

Partea experimentală

Reactivi şi aparatură. Metanol şi heptan, ciclohexan, dimetilsulfoxid (DMSO), standarde pure de HPA, furnizate de Dr. D. Hoffmann. Pentru analizele GC s-a utilizat un aparat Fractovap 2351AC, echipat cu detector de ionizare în flacără şi coloană capilară din sticlă Pyrex (19 m lung. şi 0,3 mm d.i.), conţinînd SE-30 drept fază staţionară, (Dr. E. Schulte, Institut für Lebensmittelchemie der Universität Münster/Westf., R.F.G.). Un capăt al capilarei s-a conectat la un injector fără divizare, celălalt capăt fiind introdus în duza detectorului. Astfel, hidrogenul joacă rol de gaz auxiliar şi de ardere.

Purificarea probei de creozot. La 0,5 ml creozot se adaugă 3 ml metanol-apă, 4:1 (v/v) şi 3 ml ciclohexan şi se agită. Faza superioară (ciclohexan) se transferă la pîlnie de separare în care se adaugă 6 ml DMSO. După agitare şi separarea straturilor, faza inferioară (DMSO) se culege în balon conic gradat la care se adaugă 9 ml apă distilată şi se extrage cu de două ori 3 ml ciclohexan. Faza superioară (ciclohexan) se păstrează pentru analiză.

Analiza GC a extractului purificat. Faza ciclohexanică se aduce la sec şi reziduul se reia în heptan din care 1 µl se injectează în GC în condiţiile din tabelul 1. Se obţine cromatograma prezentată în figura 1. Identificarea HPA s-a realizat pe baza caracteristicilor de reţinere stabilite cu ajutorul standardelor de HPA (tabelul 2). O verificare suplimentară s-a făcut prin coinjectare de standarde. Astfel, s-a analizat proba amestecată cu standarde, urmărindu-se picurile a căror înălţime relativă a crescut.

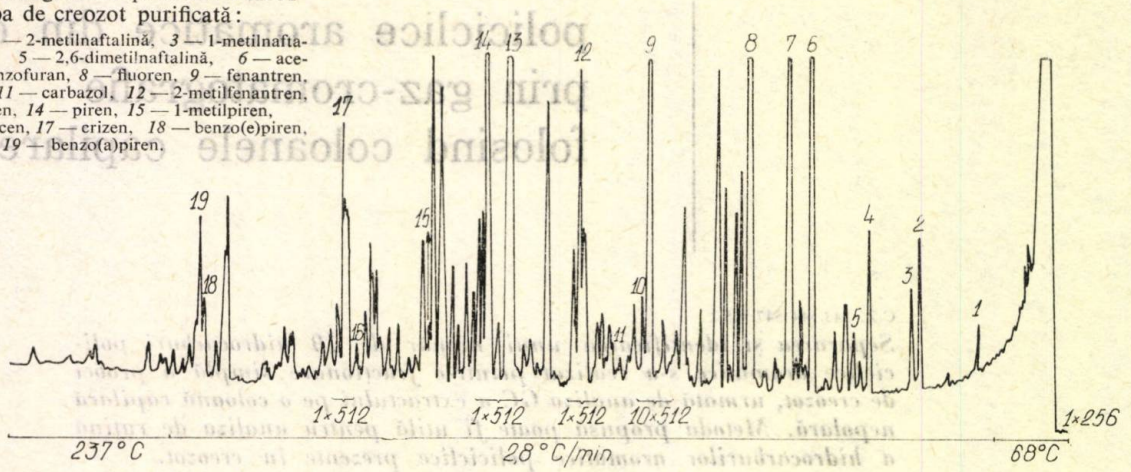
Discuţii

Prin repartiţie L-L s-au obţinut fracţiunile: a) soluţia metanol-apă conţinînd compuşi hidrofili; b) soluţia ciclohexanică conţinînd hidrocarburi alifatice; c) soluţia ciclohexanică din final (2×3 ml), bogată în HPA.

Chim. DAN MANCAŞ, Institutul de igienă şi sănătate publică, Iaşi.

Fig. 1. Cromatograma reprezentînd HPA în proba de creozot purificată:

1 — naftalină, *2* — 2-metilnaftalină, *3* — 1-metilnaftalină, *4* — bifenil, *5* — 2,6-dimetilnaftalină, *6* — acenaften, *7* — dibenzofuran, *8* — fluoren, *9* — fenantren, *10* — antracen, *11* — carbazol, *12* — 2-metilfenantren, *13* — fluoranten, *14* — piren, *15* — 1-metilpiren, *16* — 9-fenilantracen, *17* — crizen, *18* — benzo(e)piren, *19* — benzo(a)piren.



Tabelul 1

CONDIȚIILE GAZ-CROMATOGRAFICE PENTRU ANALIZA HPA

Coloana GC	Capilară din sticlă, 19 m lung., 0,3 mm d.i.
Umplutură	SE-30 (nepolară)
Temperatura injectorului	275°C
Temperatura coloanei	68°C 2,8°C/min 237°C T°C inițial regim programat T°C final
Presiunea gazului purtător (N_2)	0,7 at
Presiunea H_2	0,4 at
Presiunea aerului	1,4 at
Cantit. de probă injectată în GC	1 μl
Atenuare semnal	1×256, cu specificațiile din figura 1
Viteza hîrtiei	1 cm/min

Tabelul 2

Nr. crt.	Compusul	Timpul de reținere, s
1	naftalină	360
2	2-metilnaftalină	591
3	1-metilnaftalină	623
4	bifenil	795
5	2,6-dimetilnaftalină	864
6	acenaften	1 032
7	dibenzofuran	1 116
8	fluoren	1 272
9	fenantren	1 686
10	antracen	1 704
11	carbazol	1 842
12	2-metilfenantren	1 963
13	fluoranten	2 242
14	piren	2 322
15	1-metilpiren	2 596
16	9-fenilantracen	2 874
17	crizen	2 928
18	3,4-benzo(e)piren	3 495
19	3,4-benzo(a)piren	3 512

Cromatograma din figura 1 în care HPA sînt bine separate de restul componenților arată că repartiția L-L folosită este utilă pentru analiza HPA din creozot. Deoarece sistemele de injectare a probei prin divizare conduc la erori [24], pentru analiza GC a HPA s-au introdus alte tipuri de injectoare [25]. Ținînd cont de avantajele sistemelor fără divizare [26] în lucrare s-a introdus întreaga probă în capilară, evitîndu-se utilizarea sensibilităților mari. Separarea perechii fenantren-antracen, posibilă pe capilare, a fost făcută și de alți autori, care însă au folosit coloane mai polare [10]. Identificarea HPA realizată de autor este concludentă, fiind aplicată probei purificate. Confirmarea prin spectrometrie de masă, de dorit pentru izomeri greu separabili, nu este obligatorie pentru HPA investigate [10, 23], subliniindu-se astfel avantajele capilarelor, comparativ cu coloanele umplute la care SM devine necesară [27].

Metoda propusă poate fi utilă laboratoarelor din industria subproduselor obținute la prelucrarea cărbunelui. De asemenea, identificarea HPA în medii cît mai diverse contribuie la cunoașterea surselor de poluare de care trebuie să se țină seama la studiul distribuției HPA în mediul înconjurător.

Bibliografie

1. NENIȚESCU, C. D., Chimie organică, Vol. I, ediția VII, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974, p. 512.
2. * * * Assessment of the Carciongenicity and Mutagenicity of Chemicals, W.H.O., Geneva, Technical Report Series **546**, 1974, p. 17.
3. DOLL, R., Nature, **265**, 1977, p. 589.
4. HOFFMANN, D. și WYNDER, E. L., Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **166**, 1978, p. 113.
5. PASHIN, YU. V. și BAKHITOVA, L. M., Gig. i Sanit., **7**, 1980, p. 54.
6. SUESS, M. J., The Science of the Total Environment, **6**, 1976, p. 239.
7. BURCHFIELD, H. P., GREEN, E. E., WHEELER, R. J. și BILLEDEAU, S. M., J. Chromatogr., **99**, 1974, p. 697.
8. SEVERSON, R. F., SNOOK, M. E., ARRENDALE, R. F. și CHORTYK, O. T., Anal. Chem., **48**, 1976, p. 1866.
9. HELLMANN, H., Z. anal. Chem., **275**, 1975, p. 109.
10. DEACONEASA, V., CONSTANTINESCU, T. și TRESTIANU, S., Rev. Chim., **28**, nr. 8, 1977, p. 777.
11. WILMSHURST, J. R., J. Chromatogr., **17**, 1965, p. 50.
12. LIBERTI, A., CARTONI, G. P. și CANTUTI, V., J. Chromatogr., **15**, 1964, p. 141.
13. ONUSKA, F. J., WOLKOFF, A. W., COMBA, M. E., LAROSE, E. H., NOVOTNY, M. și LEE, M. L., Anal. Lett., **9**, nr. 5, 1976, p. 451.
14. SCHWENDE, F. J., NOVOTNY, M. și PURCELL, J. E., Chromatogr. Newslett., **8**, nr. 1, 1980, p. 1.
15. NIELSEN, T., J. Chromatogr., **170**, 1979, p. 147.
16. DUNN, B. P., Chromatogr. Newslett., **8**, nr. 1, 1980, p. 10.
17. BORWITZKY, H. și SCHOMBURG, G., J. Chromatogr., **170**, 1979, p. 99.
18. GIGER, W. și SCHAFFNER, C., Anal. Chem., **50**, nr. 2, 1978, p. 243.
19. STERN, A., Air Pollution, Ediția III, Ed. Academic Press, Vol. **2**, New York, 1977, p. 361.
20. GRIMMER, G., BÖHNKE, H. și GLASER, A., Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **164**, 1977, p. 218.
21. NEGISHI, T., Bull. Environm. Contam. Toxicol., **19**, 1978, p. 545.
22. ARITO, H., SODA, R. și MATSUSHITA, H., Ind. Health, **5**, 1967, p. 243.
23. WANTERS, E., SANDRA, P. și VERZELE, M., J. Chromatogr., **170**, 1979, p. 125.
24. GROB, K. și NEUKOM, H. P., HRC & CC, **9**, 1979, p. 563.
25. BEERNAERT, H., J. Chromatogr., **173**, 1979, p. 109.
26. HARTIGAN, M. J., GIORDANO, B. și ETTRE, L. S., Chromatogr. Newslett., 5, 2, 1977, p. 24.
27. TAN, Y. L., J. Chromatogr., **176**, 1979, p. 319.

Intrat în redacție: 25.VI.1980

* * *

ELENA NEGOESCU
CARMEN FĂRĂIANU
LUCIA MUTIHAC
MARIETA BOTEA

Studiul stabilității guajazulenei într-un extract hidroalcoolic de mușețel

C.Z. 547.913.5

Se prezintă un studiu privind variația cantității de guajazulenă sub influența luminii, temperaturii și pH-ului într-un extract hidroalcoolic din Matricaria Chamomillae.

A study on the variation of guajazulene amount in a hydroalcoholic extract from Matricaria Chamomillae under the influence of light, temperature and pH, is presented.

Представлены результаты исследования изменения количества гвайазулена под влиянием света, температуры и pH в водноспиртовом экстракте Matricaria Chamomillae.

Datele de literatură referitoare la substanțele cu acțiune terapeutică evidențiază importanța deosebită a compușilor de tip azulenic [1]. Pentru creșterea acțiunii terapeutice a extractului hidroalcoolic se adaugă guajazulenă sintetică, care în timp se degradează [2, 3].

Există, în general, puține date referitoare la instabilitatea compușilor de tip azulenic. P a i l e r [4] arată că azulenele în prezența aerului și luminii suferă transformări evidențiate „optic" prin „înverzire" și că în cromatografia pe strat subțire o astfel de înverzire corespunde unui amestec de substanțe albastre, verzi, galbene, roșii, violete și brune. T r i b s [2, 3] semnalează că prin autooxidarea azulenelor se obține un amestec asemănător cu cel obținut de Pailer, a cărui separare pe o coloană cu Al_2O_3 conduce la izolarea unor substanțe diferit colorate. Autorul arată că același amestec de substanțe se regăsește și în preparatele farmaceutice care conțin azulene.

În această lucrare se prezintă un studiu asupra stabilității guajazulenei într-un extract hidroalcoolic de mușețel *(Matricaria Chamomillae)* prin urmărirea în timp a variației cantității de guajazulenă sub influența luminii, temperaturii și *p*H-ului.

Cantitatea de guajazulenă s-a determinat în extractul hidroalcoolic prin analiză gaz-cromatografică și în extractul benzenic obținut prin distilare și extracție din extractul hidroalcoolic, comparativ prin analiză spectrofotometrică [5] și gaz-cromatografică.

Ing. ELENA NEGOESCU, chim. CARMEN FĂRĂIANU, chim. LUCIA MUTIHAC, chim. MARIETA BOTEA, ICECHIM – București. Centrul de chimie fizică.

Partea experimentală

S-au studiat:

— extractul hidroalcoolic (proporție alcool: apă — 1,33:1) obținut prin procedeul percolării din florile uscate de mușețel de proveniență indigenă:

— extractul hidroalcoolic tamponat cu o soluție-tampon de $CaCO_3$ 0,1 M (pH = 10,20) [6].

Influența luminii asupra guajazulenei s-a urmărit prin menținerea probelor de extract hidroalcoolic netamponat (pH = 6,50) și tamponat (pH = 10,20) timp de 60 zile în prezența și absența luminii la temperatura de 26±2°C.

Influența temperaturii asupra guajazulenei s-a urmărit prin menținerea probelor de extract hidroalcoolic netamponat (pH = 6,50) și tamponat (pH = 10,20), timp de 60 zile la temperatura de 10±2°C și 26±2°C în absența luminii.

Determinările gaz-cromatografice s-au realizat cu un cromatograf de gaze Carlo Erba model 2200 dotat cu detector cu ionizare în flacără. Analiza gaz-cromatografică a extractului hidroalcoolic și benzenic în primele 20 zile s-a realizat în condițiile A, menționate în tabelul 1, pe o coloană capilară de sticlă cu SE-30 confecționată la ICECHIM-CCF; după 30, 45 și 60 zile analiza gaz-cromatografică s-a realizat în condițiile B, menționate în tabelul 1, pe o coloană cu umplutură OV-17 2,5% depus pe Chromosorb W 100—120 mesh.

Cromatogramele extractului hidroalcoolic și extractului benzenic s-au prezentat în figurile 1—4.

Determinările cantitative s-au realizat prin metoda calibrării directe [7] cu soluții de guajazulenă de puritate 99,5%.

Cantitatea de guajazulenă în extractul benzenic s-a determinat conform metodei menționate anterior, introducîndu-se un factor de corecție care ține seama de diluția probei în timpul prelucrării.

Precizia determinării experimentale a guajazulenei din extractul hidroalcoolic, în ambele variante de lucru s-a prezentat în tabelul 2.

Tabelul 1

CONDIȚII DE LUCRU PENTRU ANALIZA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A GUAJAZULENEI ÎN EXTRACTUL HIDROALCOOLIC ȘI EXTRACTUL BENZENIC

Condiții de lucru	A	B
Coloana cromatografică	capilară de sticlă	coloană de sticlă cu umplutură
Umplutura	SE-30	OV-17 2,5% depus pe Chromosorb W 100—120 mesh condiționat timp de 36 de ore cu 20 ml/min argon
Lungimea coloanei, m	30	2
Diametrul coloanei, mm	0,3	2
Temperatura coloanei, °C, regim izoterm de temperatură	180	198
Temperatură injector, °C	200	200
Gaz-purtător	hidrogen	azot
Debit de gaz-purtător, ml/min	6	40
Debit de aer, ml/min	300	300
Debit de hidrogen, ml/min	24	30
Cantitatea de probă, µl	2,0	2,0
Raport de splitare	1:7	
Viteza hîrtiei, inch/h	20	20

Determinările spectrofotometrice s-au realizat cu un spectrofotometru în vizibil (Spekol) Karl-Zeiss Jena, la lungimea de undă de 510 nm, în cuve de 1 cm, folosind ca referință benzenul. Pentru determinările cantitative s-a trasat curba de calibrare în benzen cu guajazulenă de puritate 99,5% în domeniul de concentrație 0,01—0,33 mg/ml.

Determinarea experimentală a *p*H-ului s-a efectuat folosind un *p*H-metru tip MW-84 RDG cu electrod-indicator de sticlă și electrod de referință de calomel (Institutul de chimie, Cluj-Napoca). Etalonarea *p*H-metrului s-a realizat cu o soluție-tampon standard apoasă cu *p*H = 6,90 (Institutul național de metrologie, București) la 25°C. Pentru determinarea *p*H-ului probele de extract hidroalcoolic au fost diluate cu apă distilată în proporție 1:1. Literatura de specialitate [8] menționează că pentru soluții neapoase 50% alcool în apă, diferența dintre *p*H-ul citit la aparat și valoarea lui reală este de 0,1 unități *p*H.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale privind influența luminii asupra stabilității guajazulenei (tabelul 3) indică o scădere accentuată a cantității de guajazulenă în pri-

Tabelul 2

PRECIZIA DETERMINĂRII GUAJAZULENEI ÎN EXTRACTUL HIDROALCOOLIC ȘI EXTRACTUL BENZENIC

Extract hidroalcoolic

guajazulenă

Nr. determinări	c(mg/ml)	$\bar{c}$(mg/ml)	s	cv %	$x \pm \Delta x$
1	0,370				
2	0,360				
3	0,342	0,357	±0,01	±3	0,357±0,01
4	0,342				
5	0,367				

Extract benzenic

guajazulenă

Nr. determinări	c(mg/ml)	$\bar{c}$(mg/ml)	s	cv %	$x \pm \Delta x$
1	0,24				
2	0,26				
3	0,23	0,236	±0,01	±5,7	0,236±0,02
4	0,22				
5	0,23				

Extractul bezenic s-a obținut din extractul hidroalcoolic prin distilare și extracție conform metodei propusă de V. Tamaș și colaboratori [5].

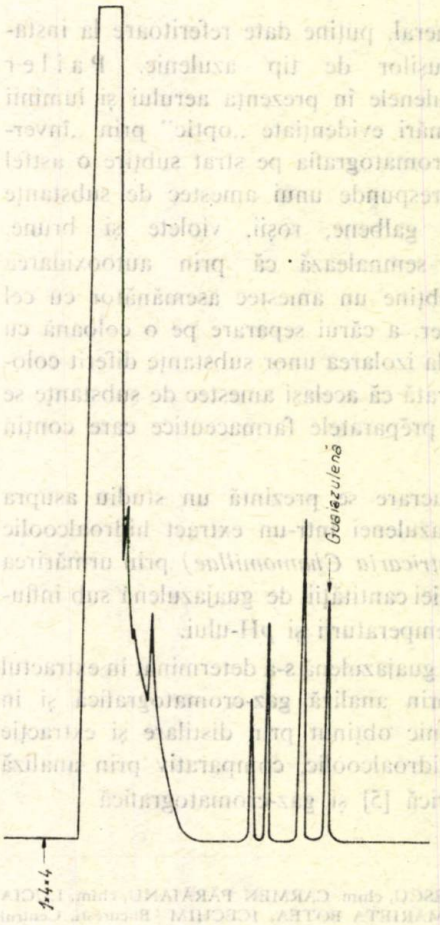


Fig. 1. Cromatograma extractului hidroalcoolic imediat după preparare în condițiile A (tabelul 1).

Tabelul 3

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE GUAJAZULENĂ ÎN EXTRACTUL HIDROALCOOLIC SUB INFLUENȚA LUMINII

Guajazulenă, mg/ml													
extract hidroalcoolic													
lumină							întuneric						
		netamponat			tamponat			netamponat			tamponat		
Nr. crt.	Nr. zile	extract benzenic		GC	extract benzenic		GC	extract benzenic		GC	extract benzenic		GC
		GC	SF		GC	SF		GC	SF		GC	SF	
1	1	0,24	0,24	0,36	0,24	0,25	0,35	0,24	0,24	0,36	0,24	0,25	0,35
2	5	0,02	0,03	0,07	0,05	0,06		0,04	0,04	0,11	0,08	0,10	
3	10	0,02	0,01	0,05	0,04	0,06	0,14	0,03	0,03	0,08	0,07	0,08	0,15
4	15	0,01	0,01	0,01	0,05	0,04	0,08	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,08
5	20	—	—	—	0,05	0,05	0,28	0,03	0,03	0,06	0,05	0,06	0,34
6	30	—	—	—	0,05	0,04	0,08	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,08
7	45	—	—	—	0,03	0,02	0,07	0,02	0,03	0,05	0,05	0,05	0,07
8	60	—	—	—	0,02	0,01	0,07	0,01	0,01	0,05	0,04	0,03	0,07

GC = metoda gaz-cromatografică
SF = metoda spectrofotometrică propusă de Tamaș și colaboratori [5]

Tabelul 4

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE GUAJAZULENĂ ÎN EXTRACTUL HIDROALCOOLIC SUB INFLUENȚA TEMPERATURII

Guajazulenă (mg/ml)													
Extract hidroalcoolic													
Lumină							Întuneric						
10°C±1°C							26°C±2°C						
		netamponat			tamponat			netamponat			tamponat		
Nr. crt.	Nr. det.	extract benzenic		GC	extract benzenic		GC	xtract benzenic		GC	extract benzenic		GC
		GC	SF		GC	SF		GC	SF		GC	SF	
1	1	0,24	0,24	0,36	0,24	0,24	0,36	0,24	0,24	0,36	0,24	0,25	0,35
2	5	0,04	0,04	0,13	0,10	0,15	0,18	0,04	0,04	0,11	0,08	0,10	
3	10	0,03	0,04	0,12	0,10	0,12	0,13	0,03	0,03	0,08	0,07	0,08	0,15
4	15	0,03	0,03	—	0,10	0,11	0,12	0,03	0,04	0,07	0,06	0,07	0,36
5	20	0,03	0,03	0,04	0,09	0,10	0,29	0,03	0,03	0,06	0,05	0,06	0,34
6	30	0,03	0,03	0,13	0,09	0,10	0,30	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,30
7	45	0,03	0,02	0,06	0,08	0,08	0,11	0,02	0,03	0,05	0,05	0,05	0,07
8	60	0,02	0,02	0,05	0,05	0,06	0,10	0,01	0,01	0,05	0,04	0,03	0,07

Tabelul 5

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE GUAJAZULENĂ ȘI A *p*H-ULUI EXTRACTULUI HIDROALCOOLIC ÎN DIFERITE CONDIȚII DE LUMINĂ ȘI TEMPERATURĂ

Extract hidroalcoolic													
24±2°C										10±1°C			
Lumină						Întuneric				Întuneric			
		netamponat		tamponat		netamponat		tamponat		netamponat		tamponat	
Nr. crt.	Nr. det.	*c* (mg/ml)	*p*H*	*c* (mg/ml)	*p*H	*c* (mg/ml)	*p*H	*c* (mg/ml)	*p*H	*c* (mg/ml)	*p*H	*c*(mg/ml)	*p*H
1	1	0,24	6,20	0,25	8,00	0,24	6,20	0,25	8,00	0,24	6,20	0,24	7,90
2	5	0,03	5,90	0,06	7,40	0,04	5,60	0,10	8,00	0,04	5,60	0,15	7,90
3	10	0,01	5,80	0,06	8,30	0,03	5,70	0,08	8,10	0,04	5,60	0,12	8,00
4	15	0,01	5,70	0,06	8,30	0,04	5,70	0,07	8,40	0,03	5,10	0,11	—
5	20	—	—	0,05	—	0,03	5,70	0,06	—	0,03	5,70	0,10	—
6	30	—	—	0,04	—	0,03	—	0,05	—	0,03	—	0,10	—
7	45	—	—	0,02	—	0,03	—	0,05	—	0,03	—	0,03	—
8	60	—	5,10	0,01	8,10	0,01	5,10	0,03	8,10	0,02	5,00	0,05	8,10

* *p*H = *p*H-ul măsurat

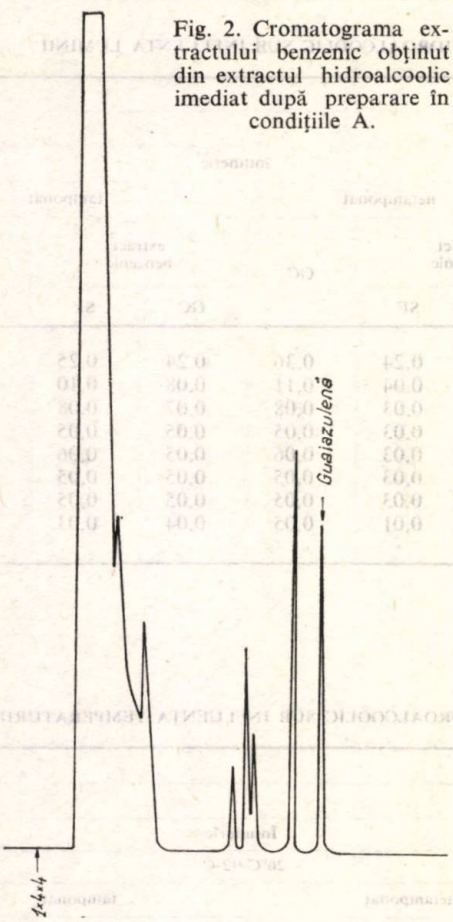


Fig. 2. Cromatograma extractului benzenic obținut din extractul hidroalcoolic imediat după preparare în condițiile A.

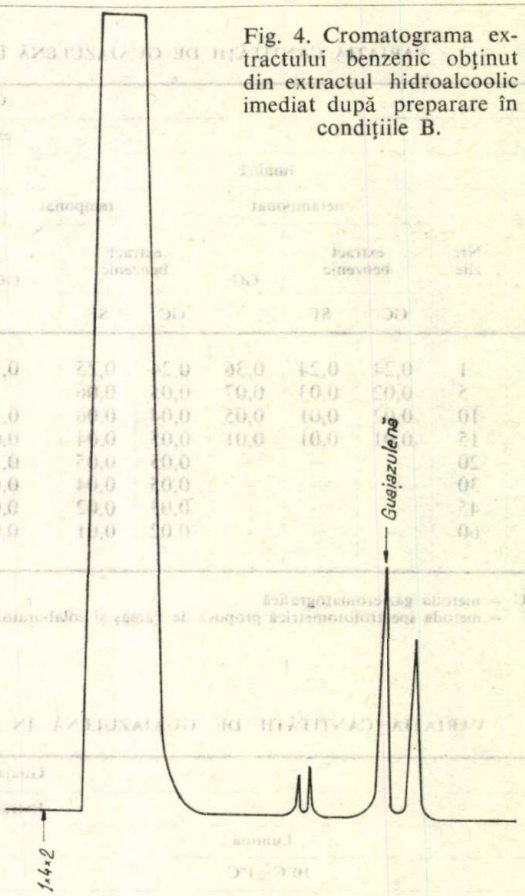


Fig. 4. Cromatograma extractului benzenic obținut din extractul hidroalcoolic imediat după preparare în condițiile B.

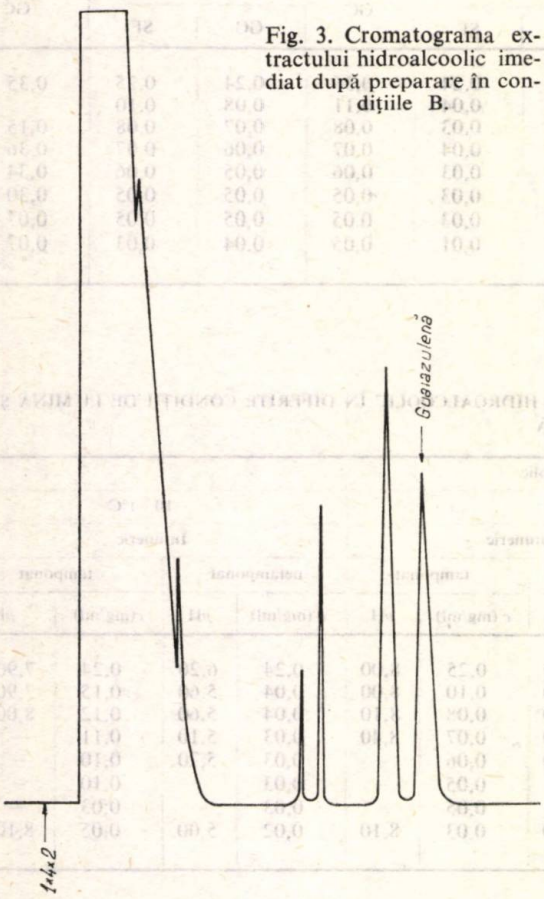


Fig. 3. Cromatograma extractului hidroalcoolic imediat după preparare în condițiile B.

mele 10 zile atît în extractul hidroalcoolic netamponat, cît și în cel tamponat.

În extractul hidroalcoolic netamponat menținut la lumină, cantitatea de guajazulenă scade sub limita de detecție a metodelor folosite (0,01 mg/ml) după 15 zile, iar în extractul hidroalcoolic netamponat menținut la întuneric și în extractul hidroalcoolic tamponat menținut la lumină și întuneric se menține aproximativ constantă timp de 60 zile (tabelul 3).

Rezultatele experimentale privind influența temperaturii asupra stabilității guajazulenei (tabelul 4) arată de asemenea o scădere a cantității de guajazulenă, indiferent dacă proba a fost sau nu tamponată, scăderea fiind mai lentă în extractul hidroalcoolic tamponat menținut la 10°C.

În extractul hidroalcoolic tamponat scăderea cantității de guajazulenă este mai lentă (tabelul 5). În cazul extractului hidroalcoolic tamponat menținut la 10 ± 2°C după 60 zile se regăsește cantitatea cea mai mare de guajazulenă.

În general, se constată o modificare în timp a compoziției extractului hidroalcoolic tamponat și netamponat în toate condițiile testate. Această modificare este evidențiată de:

— creșterea cantității de guajazulenă determinată gaz-cromatografic pe două coloane capilare de sticlă, respectiv SE-30 și Carbowax 20 M, datorită suprapunerii unor compuși;

— apariția de noi componenți (fig. 5, 6);

— depunerea unui precipitat fin alb în extractul hidroalcoolic netamponat menținut la temperatura de

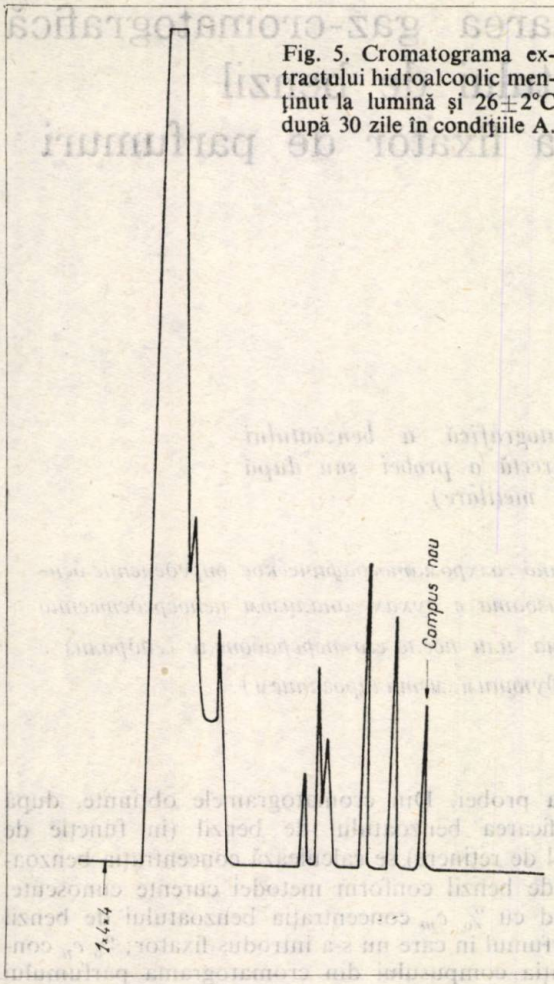


Fig. 5. Cromatograma extractului hidroalcoolic menţinut la lumină şi 26±2°C după 30 zile în condiţiile A.

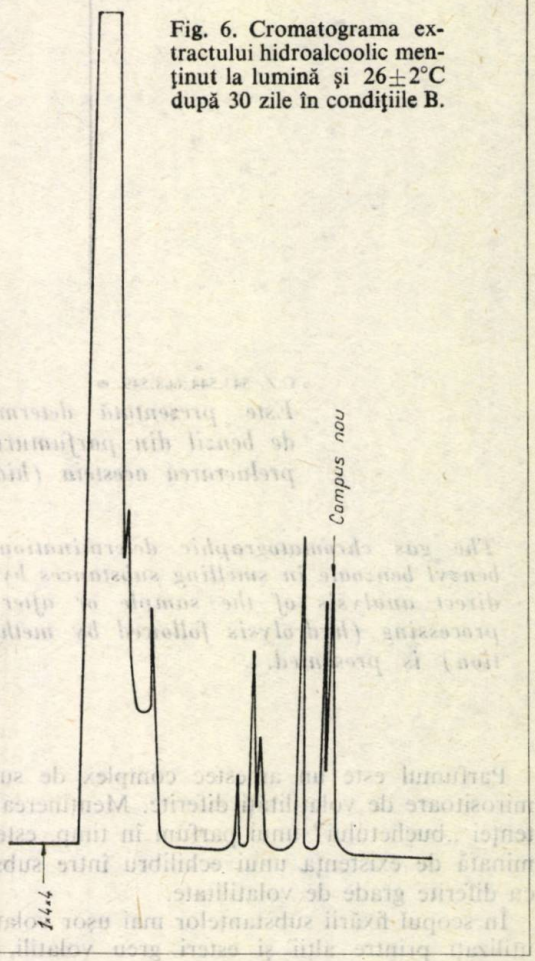


Fig. 6. Cromatograma extractului hidroalcoolic menţinut la lumină şi 26±2°C după 30 zile în condiţiile B.

26±2°C, precipitat alb de granulaţie medie în extractul hidroalcoolic tamponat menţinut în aceleaşi condiţii de temperatură şi a unui reziduu brun vîscos la probele menţinute la 10±2°C.

Se preconizează continuarea cercetării în sensul identificării produselor de degradare ai azulenelor din extractul hidroalcoolic pentru testarea acţiunii lor terapeutice.

Concluzii

Studiul stabilităţii guajazulenei într-un extract hidroalcoolic de muşeţel a arătat în toate condiţiile testate o scădere accentuată a cantităţii de guajazulenă chiar în primele 5 zile. Pe baza datelor experimentale se poate afirma că unul dintre factorii răspunzători de instabilitatea guajazulenei este lumina şi că scăderea de temperatură şi menţinerea extractului hidroalcoolic la un *p*H alcalin măresc relativ puţin stabilitatea guajazulenei.

Bibliografie

1. CARATA, A., Practica farmaceutică, **197**, nr. 6, 1975, p. 75.
2. TREIBS, W., Chem. Ber. **90**, 1957, p. 761.
3. TREIBS, W., Naturwissensch. **48**, 1961, p. 130.
4. PAILER, M., Monatshefte für Chemie **102**, nr. 5, 1971, p. 1556.
5. TAMAŞ, V. şi colab. Date nepublicate.
6. JANU, A., Tabele chimice în practica analitică, Ed. tehnică, Bucureşti 1962, p. 78.
7. MC. NAIR, H. M., BONNELI, E. J., Basic Gas-Chromatographie, 5-th edition, 1969, S.U.A.
8. LUCA, C. *p*H-ul şi aplicaţiile lui, Editura tehnică Bucureşti 1973, p. 240.

Intrat în redacţie: 6.I.1981

* * *

ELENA PURICEL

Determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil utilizat ca fixator de parfumuri

C.Z. 543.544:668.549

Este prezentată determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil din parfumuri prin analiza directă a probei sau după prelucrarea acesteia (hidroliză urmată de metilare).

The gas chromatographic determination of benzyl benzoate in smelling substances by the direct analysis of the sample or after its processing (hydrolysis followed by methylation) is presented.

Описано газхроматографическое определение бензилбензоата в духах анализом непосредственно образца или после его переработки (гидролиз с последующим метилированием).

Parfumul este un amestec complex de substanţe mirositoare de volatilităţi diferite. Menţinerea persistenţei „buchetului" unui parfum în timp, este determinată de existenţa unui echilibru între substanţele cu diferite grade de volatilitate.

În scopul fixării substanţelor mai uşor volatile sînt utilizaţi printre alţii şi esteri greu volatili, numiţi fixatori. Aceştia, trebuie să fie compatibili din punct de vedere chimic cu ceilalţi componenţi. Unul dintre fixatori poate fi benzoatul de benzil. Benzoatul de benzil poate proveni însă, atît în urma unei operaţii de „fixare" a parfumului cu fixator, cît şi din materiile prime ce concură la fabricarea acestuia. Aspecte ale analizei prin gaz-cromatografie a esterilor derivaţi de la acidul benzoic sînt citate în literatură [1—3].

În această lucrare se prezintă o modalitate de lucru prin gaz-cromatografie pentru determinarea benzoatului de benzil din parfumuri.

Partea experimentală

1. *Determinarea gaz-cromatografică directă a benzoatului de benzil dintr-un parfum în care a fost introdus fixator.*

Pentru această determinare sînt necesare următoarele produse:

— parfumul iniţial nefixat (proba *a*);

— parfumul care a suferit operaţia de fixare (proba *b*).

Probele *a* şi *b*, se injectează în gaz-cromatograf împreună cu un standard intern benzilizoeugenileter. Condiţiile de operare gaz-cromatografice sînt specificate în tabelul 1, variantele A sau B în funcţie de natura probei. Din cromatogramele obţinute, după identificarea benzoatului de benzil (în funcţie de timpul de reţinere) se calculează concentraţia benzoatului de benzil conform metodei curente cunoscute. Notînd cu $\%\ c_m$ concentraţia benzoatului de benzil în parfumul în care nu s-a introdus fixator; $\%\ c_n$ concentraţia compusului din cromatograma parfumului la care s-a adăugat fixator; concentraţia reală de fixator introdus în parfum $\%\ c_r$, rezultă:

$$\%\ c_r = \%\ c_n - \%\ c_m.$$

Pentru determinarea factorului de răspuns al detectorului ($f_{i,e}$) se prepară soluţii (g/g prin cîntărire la balanţa analitică) de benzoat de benzil în benzen pe domeniul de concentraţii ce poate varia de la 1 la 10%. La fiecare gram de soluţie se adaugă 0,050 g standard intern (benzilizoeugenileter). Amestecul se injectează în gaz-cromatograf, urmînd ca din datele obţinute de pe cromatogramă să se calculeze valoarea factorului de răspuns conform metodelor curente.

Determinarea propriu-zisă a benzoatului de benzil constă în cîntărirea la balanţa analitică a 1 g din probele *a* şi *b*, împreună cu 0,050 g standard intern. Probele se injectează în gaz-cromatograf şi cu ajutorul ariilor vîrfurilor cu timp de reţinere identic benzoatului de benzil, se calculează concentraţiile c_m; c_n; c_r.

2. *Determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil prin prelucrarea parfumului.*

Se saponifică două grame de parfum (care conţine benzoat de benzil) cu 10 ml soluţie metanolică de NaOH, ln, prin refluxare timp de 10 min. Se transferă parfumul saponificat, într-o pîlnie de separare şi se adaugă 20 ml apă distilată. Soluţia apoasă se extrage cu 2×20 ml cloroform.

După îndepărtarea straturilor cloroformice, stratul apos se transferă cantitativ într-un balon, se aduce la sec, prin evaporare sub vid şi apoi, uscare într-un

Ing. chim. ELENA PURICEL, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de chimie fizică.

Tabelul 1

CONDIȚII DE OPERARE GAZ-CROMATOGRAFICE UTILIZATE LA ANALIZA BENZOATULUI DE BENZIL

Denumirea	Varianta	
	A	B
Aparatură	gaz-cromatograf Carlo Erba, tip GV, Speedomax G 2,5 mV.	gaz-cromatograf Carlo Erba, tip GV, Speedomax G 2,5 mV.
Detector	FID	FID
Coloana cromatografică, dimensiuni m,	sticlă 2 × 0,0025	2 × 0,0025
Tipul fazei staționare și procentul depunerii	1,5% CDMS	3% OV 101
Tipul suportului, granulația	Chromosorb W silanizat, 80–400 mesh tratat cu 5% acid fosforic în metanol	Chromosorb G silanizat, 80–100 mesh
Temperatura coloanei, °C	80–220 cu 10°C/min	80–220 cu 10°C/min
Temperatura injectorului, °C	250	250
Timpul și debitul gazului-purtător ml/min	argon 30	argon 40
Viteza hîrtiei	1 cm/47 secunde	1 cm/47 secunde
Cantitatea injectată, μl	1	1

Tabelul 2

PRECIZIA ANALIZEI GAZ-CROMATOGRAFICE A BANZOATULUI DE BENZIL CU STANDARD INTERN BENZILIZOEUGENIL ETER. ANALIZAT ÎN CONDIȚIILE PREZENTATE ÎN TABELUL 1, PENTRU PROBELE DE PARFUM 1–4

Denumirea	$\frac{\text{Greutate-standard}}{\text{Greutate-probă}} \times 100$	Benzoat de benzil introdus în probă, % g/g	Benzoat de benzil găsit, c_r% g/g	Abatere standard, s	Coeficient de variație, CV %	Eroare relativă, e_r %
Varianta A						
Parfum 1	4,81	1,16	1,12	0,009	0,80	3
Parfum 1	4,67	5,75	5,46	0,23	4,21	5
Varianta B						
Parfum 2 (3,73%)	5,31	5,20	5,60	0,52	5,27	1
Parfum 3 (1,77%)	6,79	9,51	9,53	0,31	2,74	2
Parfum 4 (1,24%)	5,65	7,38	6,22	0,14	1,88	15

exicator tot sub vid. După îndepărtarea apei, în balon se adaugă 5–10 ml alcool metilic absolut și 0,6–1,2 ml acid sulfuric concentrat. Se refluxează 40 de min, se răcește, se transferă într-o pîlnie de separare cu 20 ml de apă, extrăgîndu-se benzoatul de metil cu 2×5 ml cloroform. Benzoatul de metil poate fi analizat gaz-cromatografic utilizînd fie metoda normalizării ariei, fie cea a standardului intern (acetat de dimetilbenzilcarbinil). Condițiile de lucru gaz-cromatografice sînt cele prezentate în tabelul 1, varianta B.

Rezultate și discuții

Datorită varietății substanțelor existente într-un parfum, metoda de determinare gaz-cromatografică directă a benzoatului de benzil se poate realiza, utilizînd coloane cu umpluturi avînd faze staționare polare (tabelul 1, varianta A) și faze staționare nepolare (tabelul 1 varianta B).

Condițiile de operare gaz-cromatografice în ambele variante sînt prezentate în tabelul 1. Pentru a exemplifica aspecte ale separării benzoatului de benzil de restul componenților parfumului, în figura 1 au fost prezentate trei cromatograme obținute în condițiile A și B (tabelul 1).

Timpul de analiză în ambele variante este de aproximativ 25 de min.

În cazul variantei A, tratamentul suportului cu acid are ca efect atenuarea reținerii componentului în

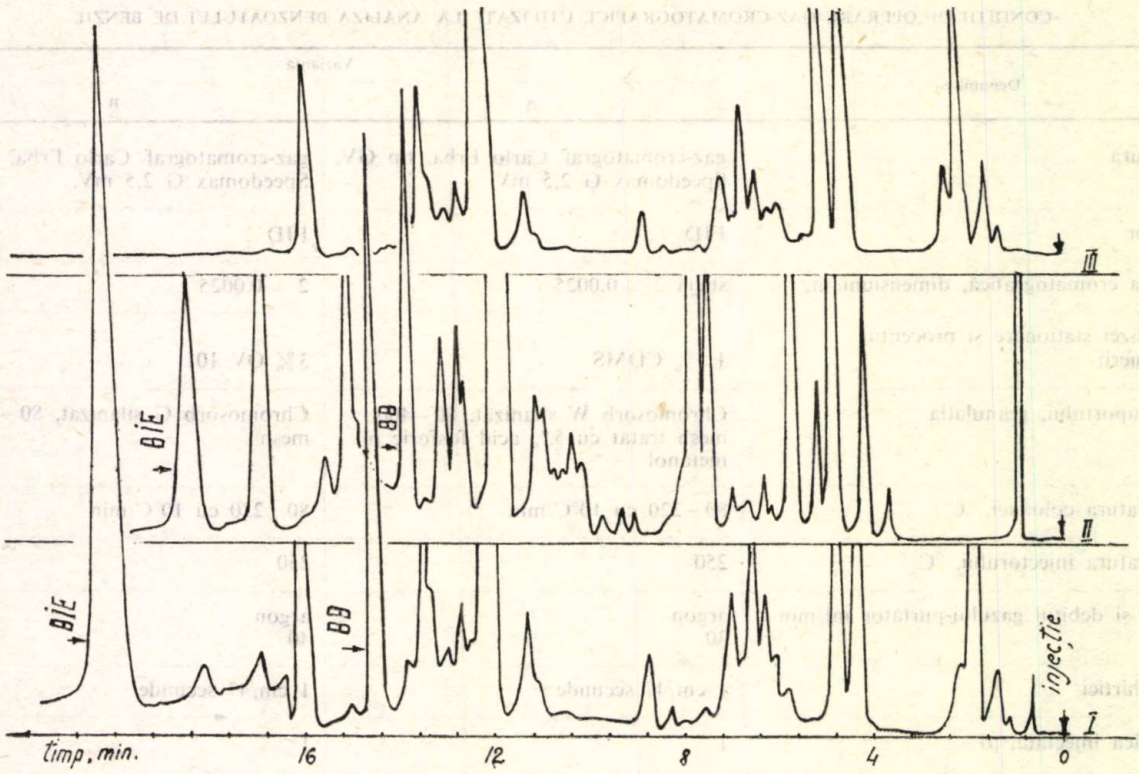


Fig. 1. Determinarea gaz-cromatografică comparativă pe cele două tipuri de coloană (tabelul 1, variantele A şi B). Cromatograma *I* este obţinută în condiţiile variantei A, pentru parfumul cu adaos de fixator; cromatograma *II* este obţinută în condiţiile variantei B, pentru acelaşi parfum cu adaos de fixator; cromatograma *III* este obţinută în condiţiile variantei A pentru parfumul fără adaos de fixator. BB — benzoat de benzil; BIE — benzil izoeugenileter (standard intern).

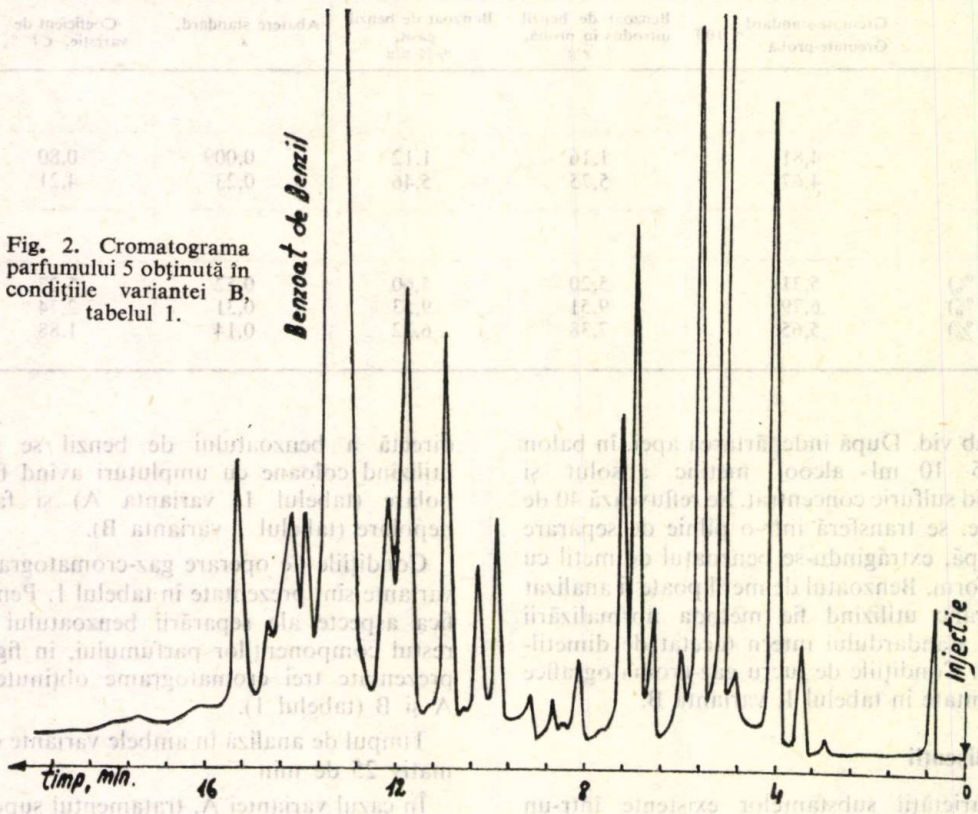


Fig. 2. Cromatograma parfumului 5 obţinută în condiţiile variantei B, tabelul 1.

coloană fără a modifica selectivitatea fazei staționare.

La determinarea directă a concentrației benzoatului de benzil din parfum, s-a constatat că operînd gazcromatograful în condițiile variantelor A și B, valoarea factorului de răspuns a detectorului ($f_{i,e}$) pentru benzoatul de benzil utilizînd ca standard intern benzilizoeugenileter a rămas constantă (pentru concentrații ale benzoatului cuprinse între 1—10%, valoarea $f_{i,e}$ a fost de 0,82). Rezultatele determinării cantitative a benzoatului de benzil prin metoda directă sînt indicate în tabelul 2. În acest tabel, sînt prezentate cantitățile de fixator introduse în parfum, cele găsite în urma determinării, precum și precizia analizei. Tot în acest tabel la parfumurile 2, 3, 4, sînt indicate în paranteză concentrațiile benzoatului de benzil în parfumul în care nu s-a introdus fixator (c_m) 3,73; 1,77; 1,24.

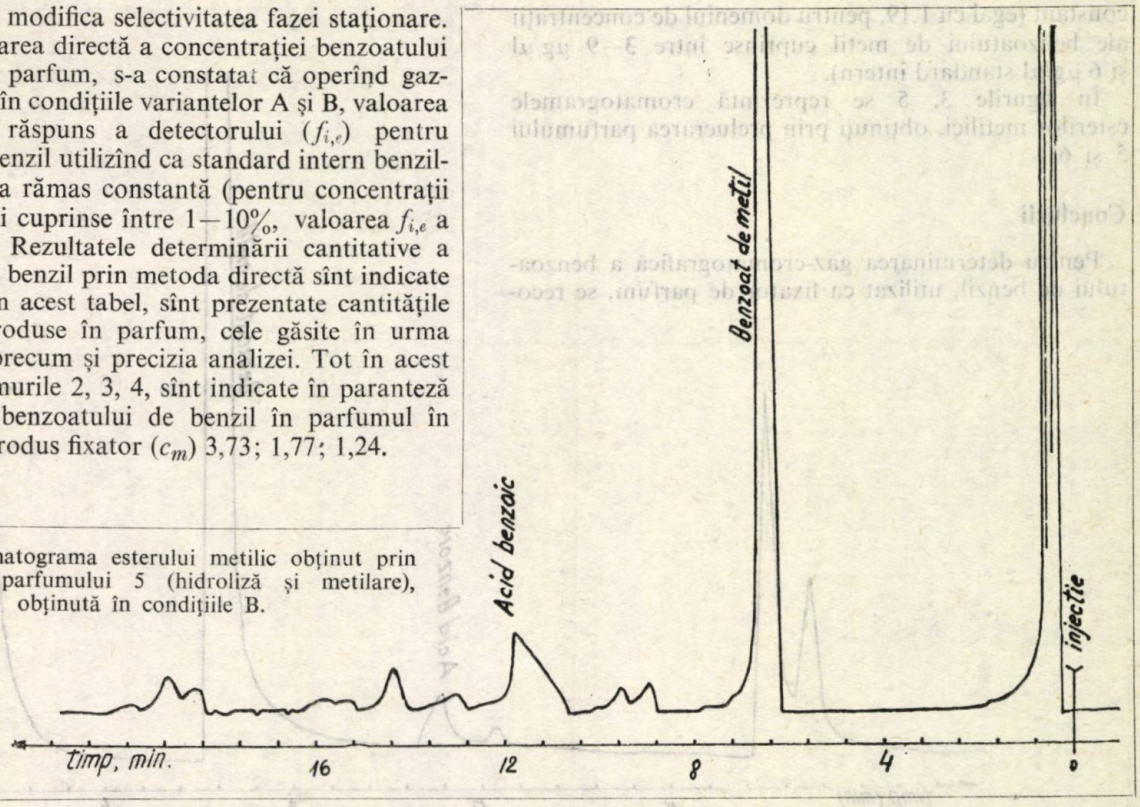


Fig. 3. Cromatograma esterului metilic obținut prin prelucrarea parfumului 5 (hidroliză și metilare), obținută în condițiile B.

Precizia metodei de determinare directă a benzoatului de benzil a fost satisfăcătoare cu excepția parfumului 4, unde în zona standardului intern apar urme de alți componenți, ceea ce face ca metoda să poată fi aplicată.

Metoda de determinare a benzoatului de benzil prin prelucrarea parfumului, a pus în evidență existența benzoatului de benzil în unele parfumuri, uneori în concentrații foarte mari (fig. 2, 4).

În cadrul prelucrării acestui parfum (hidroliză, metilare) metilarea s-a făcut ținînd seamă de rezultatele metodelor discutate în literatură [4, 5], pornindu-se de la sarea de sodiu a acidului benzoic.

În acest caz, pentru diferite cantități de sare de sodiu ale acidului benzoic (corespunzătoare la 60—200 mg benzoat de benzil) s-a constatat experimental că randamentul de metilare a fost mai mare de 90%. Esterul metilic poate fi evaluat cantitativ gazcromatografic utilizînd fie metoda normalizării ariei fie cea a standardului intern, (acetat de dimetilbenzilcarbinil). În ultimul caz factorul de răspuns al detectorului pentru benzoatul de metil determinat în condițiile prezentate în tabelul 1, varianta B, a fost

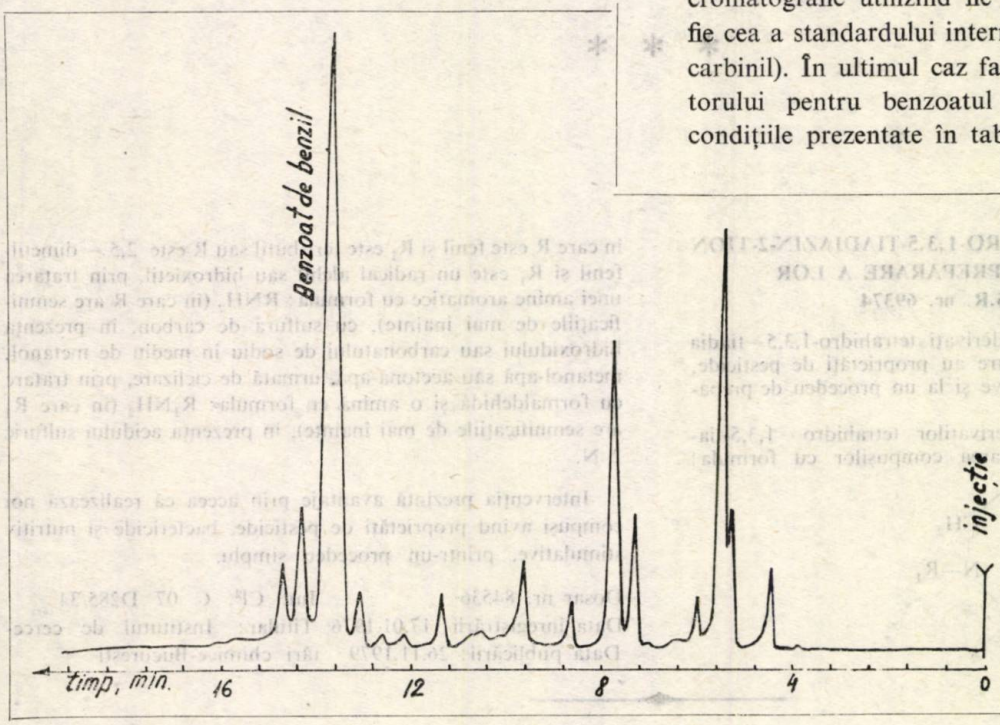


Fig. 4. Cromatograma parfumului 6 obținută în condițiile variantei B, tabelul 1.

constant (egal cu 1,19, pentru domeniul de concentrații ale benzoatului de metil cuprinse între 3—9 μg/μl și 6 μg/μl standard intern).

În figurile 3, 5 se reprezintă cromatogramele esterilor metilici, obținuți prin prelucrarea parfumului 5 și 6.

Concluzii

Pentru determinarea gaz-cromatografică a benzoatului de benzil, utilizat ca fixator de parfum, se recomandă analiza directă a parfumului sau prelucrarea acestuia (hidroliză și metilare) în funcție de natura probei. În acest fel, prin această metodă este posibilă determinarea cantitativă a benzoatului de benzil, care se introduce în parfum ca fixator sau a celui existent inițial în probă.

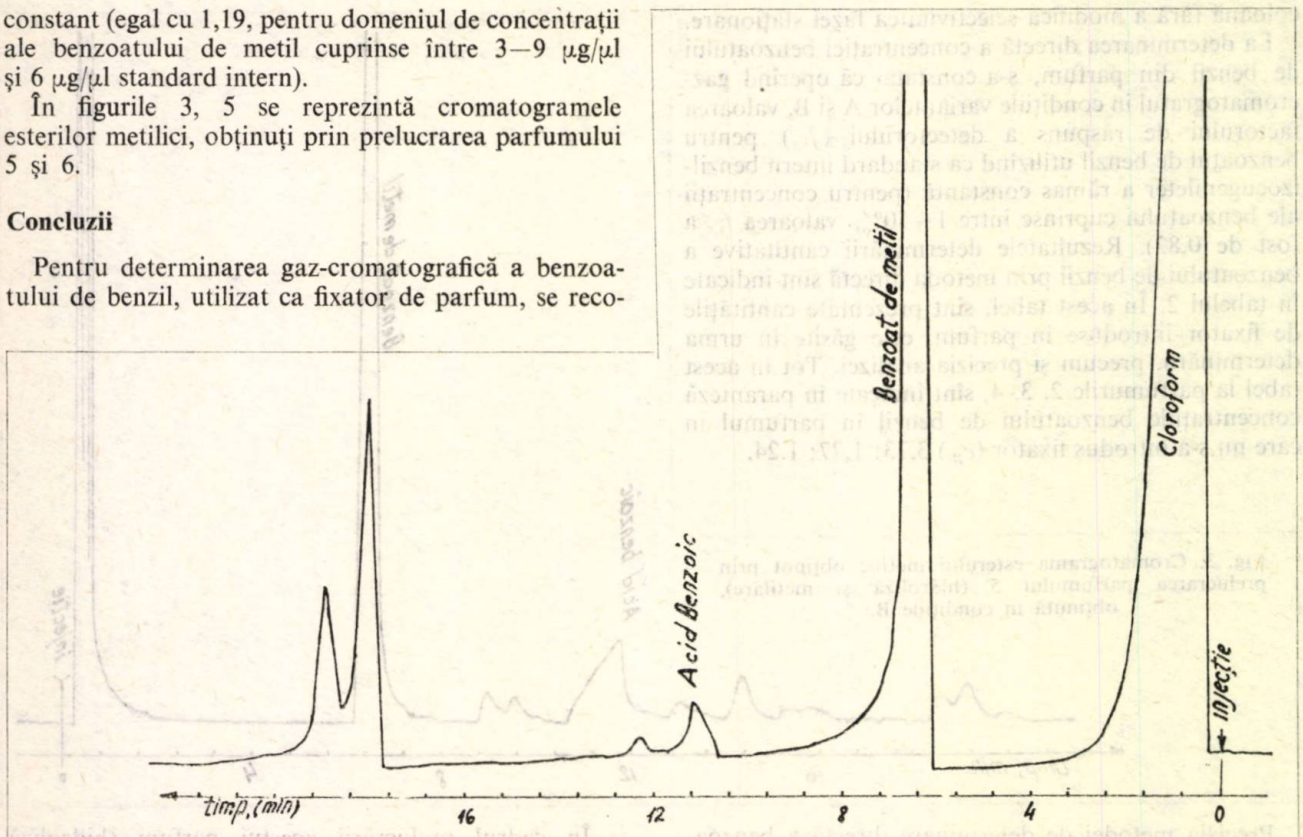


Fig. 5. Cromatograma esterului metilic obținut prin prelucrarea parfumului 6 (hidroliză și metilare), obținută în condițiile B.

Bibliografie

1. HARKISS și LINLEY P. A., Analyst. nov. 98, 1973, p. 819.
2. KAUFMAN, M. L., FRIEDMAN S., WENDER I., Analytical Chem., 39, nr. 8, iulie 1967, p. 1011.
3. CORINA, L. D., J. of Chromatography, 87, 1973, p. 254.
4. ROGOZINSKY, M., J. Gas Chromatography, 2, nr. 10, 1964, p. 328.
5. ROGOZINSKY M., J. Gas Chromatography, 2, nr. 4, 1964, p. 136.
6. CEAUȘESCU D. „Tratarea statistiică a datelor chimico-analitice. Ed. tehnică, București, 1973.

Intrat în redacție 20.VIII.1980

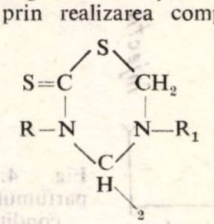
* * *

brevet

DERIVAȚI DE TETRAHIDRO-1,3,5-TIADIAZIN-2-TION ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A LOR
BREVET R.S.R. nr. 69374

Invenția se referă la noi derivați tetrahidro-1,3,5—tiadia zin-2-tion-3,5 — disubstituiți care au proprietăți de pesticide, bactericide și nutritiv-stimulative și la un procedeu de preparare a lor.

Invenția lărgește gama derivaților tetrahidro —1,3,5-tiadiazin —2-tionelor prin realizarea compușilor cu formula:



în care R este fenil și R_1 este terț-butil sau R este 2,5 — dimetilfenil și R_1 este un radical alchil sau hidroxietil, prin tratarea unei amine aromatice cu formula: RNH_2 (în care R are semnificațiile de mai înainte), cu sulfura de carbon, în prezența hidroxidului sau carbonatului de sodiu în mediu de metanol, metanol-apă sau acetonă-apă, urmată de ciclizare, prin tratare cu formaldehidă și o amină cu formula: R_1NH_2 (în care R_1 are semnificațiile de mai înainte), în prezența acidului sulfuric 2 N.

Intervenția prezintă avantaje prin aceea că realizează noi compuși având proprietăți de pesticide, bactericide și nutritiv stimulative, printr-un procedeu simplu.

Dosar nr. 84536 Int. Cl². C 07 D285/34
Data înregistrării: 17.01.1976 Titular: Institutul de cercetări chimice-București
Data publicării: 26.11.1979

VALERIU V. JINESCU
NICOLETA TEODORESCU

Calculul și construcția îmbinărilor cu flanșe. II*

C.Z. 66.026

În partea a doua a lucrării, îmbinările cu flanșe sînt analizate din punct de vedere al etanșării. Se dau indicații de utilizare a diferitelor soluții constructive de etanșare în funcție de condițiile de lucru (presiune și temperatură). De asemenea îmbinările cu flanșe sînt grupate din punctul de vedere al calculului de rezistență.

The flange joints are analysed from the sealing point of view. Indications are given on the application of various contructive solutions for the sealing depending on the operation conditions such as pressure and temperature. The flange joints are classified from the strength calculation point of view.

Во второй части работы фланцевые соединения анализируются с точки зрения герметичности. Даются указания по использованию различных конструкционных решений герметизации в зависимости от рабочих условий (давление и температура). Одновременно фланцевые соединения группируются с точки зрения расчета сопротивления.

II. Etanșarea îmbinărilor cu flanșe

Etanșarea îmbinărilor cu flanșe se face în mod specific la joasă și la înaltă presiune. Presiunea determină, în general, alegerea formei constructive a etanșării, iar aceasta determină la rîndul ei forma flanșei. În acest sens se poate vorbi despre clasificarea flanșelor funcție de forma suprafeței de etanșare.

În tabelul 2 sînt reprezentate principalele forme ale suprafețelor de etanșare plane. Se utilizează, însă, uneori și flanșe cu suprafețe de etanșare tronconice. Forma și dimensiunile suprafeței de etanșare se aleg în funcție de tipul garniturii de etanșare și de condițiile de lucru.

La alegerea garniturii de etanșare pentru presiuni joase și medii (1—4 în tabelul 2), trebuie să se țină seamă de următoarele:

— *garnitura trebuie să fie elastoplastică; plastică*, pentru ca prin deformare (datorită comprimării) să umple microasperitățile de pe suprafața de etanșare; *elastică* pentru a asigura etanșeitatea în cazul deformării suprafeței de etanșare (datorită strîngerii excesive a șuruburilor) și pentru a asigura revenirea garniturii după desfacerea îmbinării cu flanșe;

— *strîngerea garniturii* trebuie făcută cu o asemenea forță încît prin deformarea plastică a materialului garniturii să se umple microasperitățile suprafeței de etanșare.

Valoarea minimă a presiunii pe garnitură (provocată de forța de strîngere), care determină umplerea microasperităților flanșei (ca urmare a deformării plastice a garniturii), poartă numele de presiune de strivire a garniturii. Presiunea pe garnitură se notează cu q, iar valoarea ei minimă, *presiunea de strivire*, se notează cu q_{min}.

Garniturile nemetalice cu cît sînt mai groase cu atît sînt mai moi, încît q_{min} scade cu mărirea grosimii. Cu mărirea grosimii garniturii crește, însă, pericolul expulzării ei dintre flanșe, sub acțiunea presiunii interioare.

Aria suprafeței garniturii de etanșare influențează direct forța de strîngere a șuruburilor, după cum rezultă din relațiile pentru $P_{s,0}$ și P_e.

— *forța de strîngere* a garniturii la montaj:

$$P_{s,0} = q \cdot A_g \tag{1}$$

— *forța de etanșare în exploatare:*

$$P_e = 2 \cdot A_g p_e, \tag{2}$$

în care p_e este presiunea de etanșare.

Pentru ca forța din șurub, care asigură etanșarea, să nu fie excesivă, se impune, în special la presiuni mari ale mediului de lucru, ca garnitura să fie mai îngustă. Chiar și pentru garnituri înguste, datorită rotirii flanșei ca urmare a strîngerii șuruburilor (fig. 3, *a*), partea exterioară a garniturii este mai puternic comprimată decît partea interioară, încît etanșarea nu este asigurată pe întreaga lățime a garniturii. Din acest motiv, la calculul ariei nu se consideră lățimea reală, B, a garniturii ci o așa-numită *lățime eficace (de calcul) a garniturii*, b, astfel încît

$$A_g = \pi \cdot D_3 \cdot b \tag{3}$$

Lățimea b depinde de lățimea de așezare, B_0, a garniturii, care este funcție de forma și de *dimensiunile* suprafeței de etanșare. Din condiția ca A_g să fie cît

* Prima parte a apărut în Rev. Chim. 32, nr. 3, 1981.

Dr. ing. VALERIU V. JINESCU și ing. NICOLETA TEODORESCU. Institutul politehnic—București. Facultatea de mecanică.

mai mic, garnitura se amplasează în interiorul cercului de dispunere a şuruburilor ($\pi \cdot D_2$).

La presiuni mari, atunci cînd se utilizează garnituri metalice, suprafaţa A_g este determinată de lăţimea b_0, deformată plastic în jurul liniei de contact cu suprafeţele flanşelor.

Prelucrarea suprafeţei plane a flanşei (fig. 13) pe care se aşează garnitura se face prin aşchiere, astfel ca „urmele" sculei pe suprafaţă să fie *inelare*. Prelucrarea suprafeţei de etanşare a flanşei astfel ca „urmele" lăsate de sculă să fie radiale este dezavantajoasă, deoarece acestea înlesnesc scăparea fluidului sub presiune. Pentru a asigura o mai bună „ancorare" a garniturii de suprafaţa plană a flanşei, pe aceasta se trasează uneori 2—4 rizuri inelare cu secţiune triunghiulară (fig. 13). Rizurile inelare pe cele două suprafeţe se decalează între ele. Adîncimea acestor rizuri este de 0,1—0,2 mm. Existenţa rizurilor are efect pozitiv nu numai asupra aderenţei garniturii pe flanşă, ci micşorează şi pericolul ruperii garniturii.

Flanşele plane, cu prag şi cu canal inelar au următoarele avantaje: asigură centrarea garniturii, asigură împotriva expulzării radiale a garniturii, în cazul ruperii acesteia. Pericolul ruperii garniturii este în acest caz mai mic decît în cazul flanşelor plate. Flanşele cu prag şi cu adîncitură se recomandă a fi utilizate pînă la presiuni de 20 MPa (varianta 2, *a*, tabelul 2) şi pentru presiuni între 10 şi 40 MPa (varianta 2, *b*, tabelul 2), precum şi pentru vacuum (varianta 2 *c*, tabelul 2). Pentru a micşora forţa de strîngere a şuruburilor, lăţimea garniturii trebuie aleasă corespunzător.

Asperităţile suprafeţelor de etanşare a flanşelor au efect asupra etanşeităţii. Rugozitatea suprafeţei de etanşare influenţează, deci, etanşeitatea. Asperităţile suprafeţei de etanşare *pentru garnituri nemetalice* se recomandă să aibă valori mai mari decît 4 μm (rugozitate recomandată [10]). La suprafeţele prea netede, cu asperităţi de circa 1 μm, etanşeitatea nu poate fi asigurată decît printr-o precizie mare a execuţiei îmbinării cu flanşe. Rezultă că o prelucrare prea fină a suprafeţei de etanşare este dezavantajoasă şi tehnic şi economic.

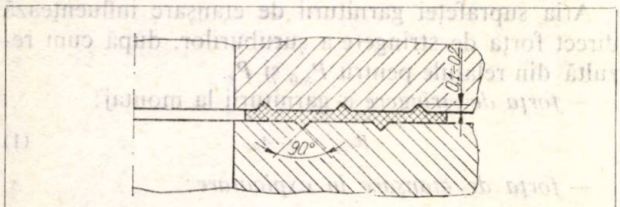


Fig. 13. Rizuri inelare pe suprafaţa flanşei în zona aşezării garniturii

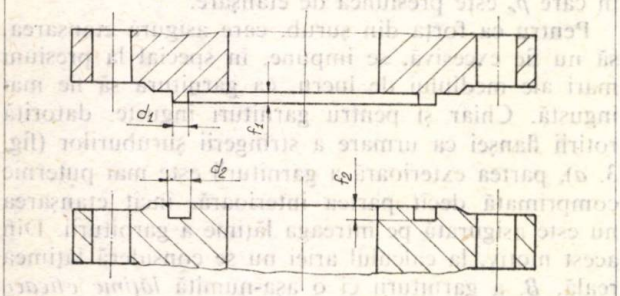


Fig. 14. Unele dimensiuni pentru flanşa cu canal şi pană:

D_n 15÷300 d_2 = (6, 8, 11) mm, $d_1 = d_2 - 1$ mm, f_2 = (3; 3,5) mm
$f_1 = f_2 + 1$ mm

D_n 300÷3200 d_2 = (11, 14, 18) mm, $d_1 = d_2 - 1$ mm × f_2 = 5 mm
$f_1 = f_2 + 1$ mm

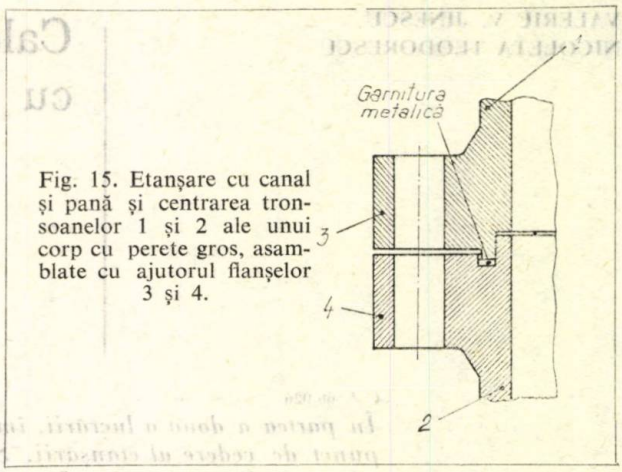


Fig. 15. Etanşare cu canal şi pană şi centrarea tronsoanelor 1 şi 2 ale unui corp cu perete gros, asamblate cu ajutorul flanşelor 3 şi 4.

Flanşele cu canal şi pană (3, tabelul 2) sînt adesea utilizate în industria chimică. Ele sînt obligatorii, în cazul etanşării mediilor periculoase (letale, toxice, inflamabile sau explozibile). Garnitura inelară este, în acest caz, relativ îngustă. Asemenea flanşe se utilizează la presiuni ridicate de pînă la 40 MPa, precum şi la vacuum. (De exemplu, în cazul diametrului nominal de 800 mm, presiunea de lucru poate atinge, orientativ, 10 MPa). Dimensiunile canalului şi penei, rezultă din figura 14. Se observă că lăţimea canalului este cu 1 mm mai mare decît lăţimea penei, iar înălţimea penei este cu 1 mm mai mare decît adîncimea canalului. Valorile mici pentru a_1, a_2 şi f corespund flanşelor cu diametru nominal relativ mic (10—150 mm), iar valorile mari corespund flanşelor cu diametrul nominal relativ mare. Garnitura de etanşare pentru asemenea flanşe poate fi cu secţiune plană sau cu secţiune circulară (tabelul 2).

Pentru etanşarea spaţiilor lucrînd sub vacuum se pot utiliza flanşe, una avînd practicat pe suprafaţa de etanşare un canal inelar, cealaltă fiind lisă. În canal se introduce o garnitură cu grosimea mai mare decît adîncimea canalului, cu secţiune pătrată sau profilată (variantele 4 *a* şi *b*, tabelul 2). Aceste variante de etanşare se utilizează în cazul substanţelor inerte sau puţin agresive.

Corpurile cilindrice cu perete gros, lungi şi grele, uneori se execută din tronsoane asamblate între ele cu flanşe prevăzute cu canal şi pană. Aceasta din urmă foloseşte şi centrării tronsoanelor la montare. În canal se introduce, de obicei, o garnitură de secţiune dreptunghiulară, din material neferos moale (fig. 15).

La presiuni de 4—20 MPa se utilizează flanşe care au fiecare cîte un canal inelar cu pereţii laterali înclinaţi, în care se aşează o garnitură metalică, cu secţiunea ovală sau octogonală (poz. 5 *a* şi *b*, tabelul 2). La presiuni de 6,4—250 MPa, îmbinarea ţevilor cu capacul corpului de înaltă presiune, sau îmbinarea a două tronsoane de ţeavă între ele, se face cu ajutorul unor flanşe înşurubate pe ţeavă, capătul ţevii prelucrat conic fiind suprafaţa de etanşare. Pe suprafaţa de

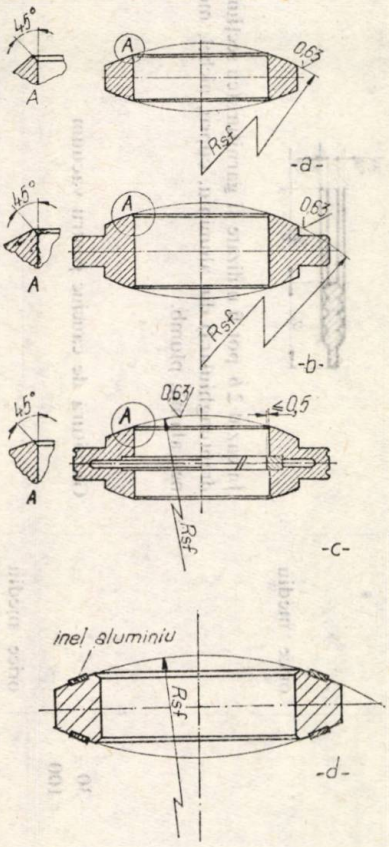


Fig. 16. Soluţii constructive pentru garnituri lenticulare, metalice.

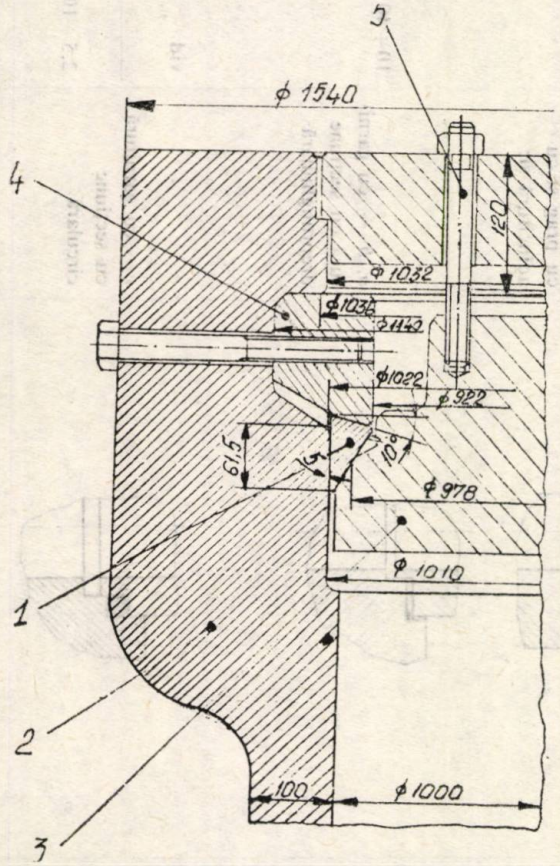


Fig. 17. Etanşări de înaltă presiune cu inel elastic din oţel şi cu autoetanşare.

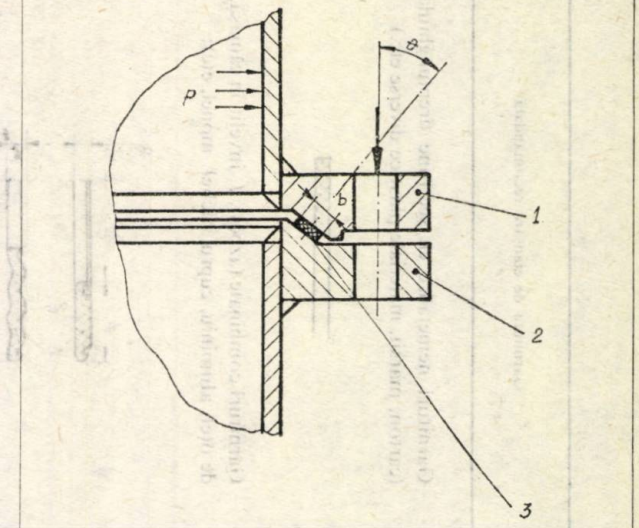


Fig. 18. Flanşă cu suprafaţa de etanşare conică: *1*, *2* — flanşe; *3* — garnitura de etanşare [4].

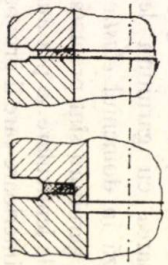
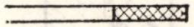
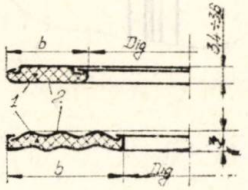
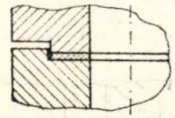
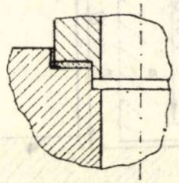
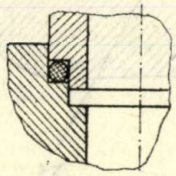
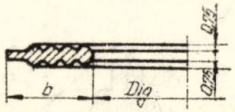
etanşare (poz. 6, tabelul 2) se aşează o garnitură lenticulară metalică rectificată; cîteva soluţii constructive pentru aceste garnituri rezultă din figura 16. Suprafaţa de etanşare a garniturii metalice este prelucrată sferic, R_{sf}. Suprafeţele de etanşare ale flanşelor care utilizează *garnituri metalice* masive, rectificate, trebuie prelucrate astfel ca asperităţile să corespundă în general rugozităţii $\overset{0,63}{\smile}$.

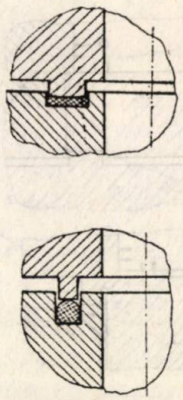
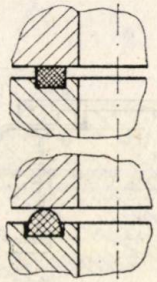
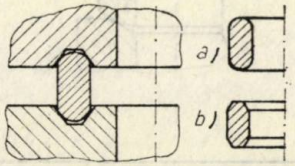
La presiuni mari (pînă la 100 MPa) se utilizează etanşări cu inel cu dublă conicitate (poz. 6, *b*, tabelul 2), care funcţionează cu autoetanşare (presiunea de etanşare se realizează chiar cu ajutorul presiunii de lucru). Asemenea etanşări ca şi cele reprezentate la poz. 7, (tabelul 2) se utilizează la închiderile recipientelor de înaltă presiune: în funcţie de amplasarea garniturii metalice în locaş, aceasta poate fi fără autoetanşare (poz. 7, *a*) sau cu autoetanşare (poz. 7, *b*).

La soluţiile constructive prezentate în tabelul 2 (poz. 6, *b* şi 7), etanşarea este asigurată prin deformarea *plastică* a garniturii de aluminiu sau cupru (cu grosimea de 1—1,5 mm) între inelul cu dublă conicitate şi corpul sau capacul recipientului (poz. 6, *b*), sau prin deformarea *plastică* a garniturii (poz. 7, *a*, *b*). La etanşarea cu garnitură lenticulară aceasta se deformează în domeniul *elastic;* suprafeţele pe care se aşează garnitura sînt prelucrate conic şi rectificate. Garniturile lenticulare se pot autoetanşa sub acţiunea presiunii interioare care îi provoacă întinderea. Garniturile cu degajare[1] interioară (fig. 16, *c*) sînt mai elastice. Degajarea interioară măreşte atît elasticitatea, cît şi capacitatea de autoetanşare a garniturii lenticulare. Asemenea lentile (fig. 16, *c*) păstrează contactul cu suprafaţa flanşei, chiar la deformaţii termice mari. În degajarea inelară a garniturii se introduc inele de sîrmă crestate, care îi limitează deformaţia şi evită distrugerea ei la o strîngere neatentă.

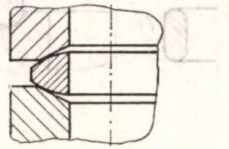
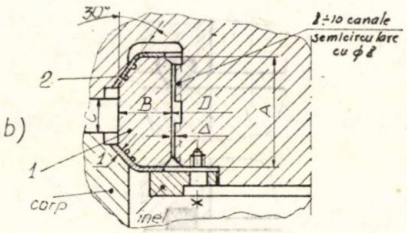
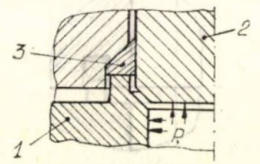
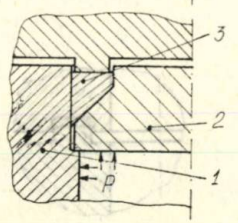
Tabelul 2

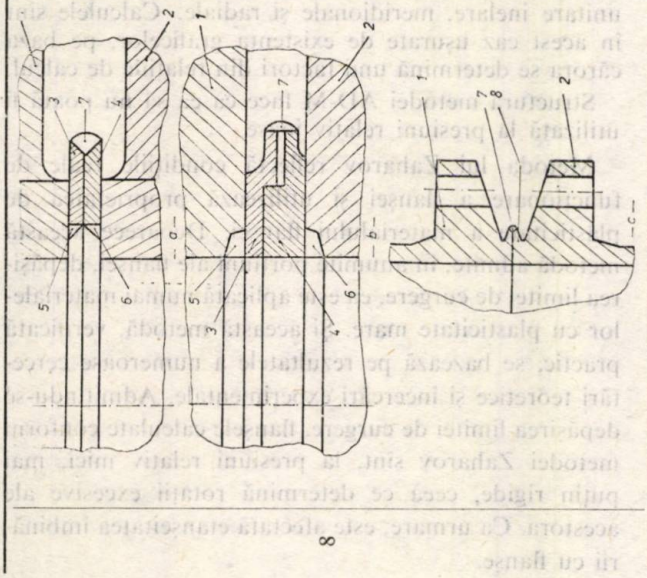
SUPRAFEȚE DE ETANȘARE

Nr. crt.	Schița suprafețelor de etanșare	Denumirea etanșării	Domeniul de utilizare			Garnitura de etanșare recomandată
			p_c, MP_a	T_c, °C	mediul	
1		Cu suprafață de etanșare plană și garnitura cu secțiune dreptunghiulară	⩽ 2,5	⩽ 540	inert sau puțin agresiv	— Garnituri nemetalice cu secțiune dreptunghiulară (carton, marsit, materiale plastice diverse etc.)  — Garnituri combinate (azbest, *1*, învelit în cămașă, *2*, de oțel, aluminiu, cupru, nichel, monel, etc): 
2	  	Cu suprafață plană de etanșare cu prag și cu adîncitură și: *a*, *b* — cu garnitură cu secțiune dreptunghiulară *c* — cu garnitură cu secțiune circulară.	1 ÷ 20 10 ÷ 40 vid 2,5 ÷ 10	⩽ 540 −30 ÷ +100 −200 ÷ +300	inert sau puțin agresiv orice mediu orice mediu	— În cazul *2a* pot fi utilizate și garnituri zimțate (obținute prin strunjire):  — În cazul *2b* pot fi utilizate și garnituri (cu secțiune dreptunghiulară) din aluminiu, cupru, nichel, monel, alamă, plumb. Garnitură de cauciuc pentru vacuum Garnitură din aluminiu, cupru, alamă, monel, plumb, nichel sau oțel.

3		etanşare cu canal şi pană, cu garnitura, cu secţiune: a) dreptunghiulară;	⩽ 40	⩽ 540	medii agresive toxice, explozive, inflamabile	Garnituri din materiale metalice sau nemetalice în funcţie de natura mediului etanşat şi de valoarea parametrilor de regim.
		b) circulară.	vid	⩽ 250		
4		Etanşare cu o suprafaţă cu canal inelar şi cu o suprafaţă plană Garnitură cu secţiune pătrată sau profilată	vid	⩽ 100	medii inerte sau puţin agresive	Garnitură din cauciuc pentru vid sau material plastic. Se recomandă la diametre de pînă la 1000 mm
5		Suprafeţe de etanşare cu canal cu flancurile înclinate. Garnitură profilată cu secţiunea: a) ovală	4,0 . . . 6,4	— 200 . . . . . + 540	orice mediu	Garniturile se realizează din metal: fier ARMCO, oţel carbon, oţel aliat sau oţel înalt aliat. Garniturile din poziţia 5*a* se recomandă pentru diametre pînă la 400 mm, iar cele din poziţia 5 *b* între 400 şi 1600 mm. Garniturile lenticulare se utilizează îndeosebi pentru îmbinarea ţevilor sau conductelor de înaltă presiune.
		b) octogonală	6,4 . . . 20			La diametre mai mari decît 300 mm deoarece forţele de strîngere devin mari, garniturile lenticulare nu sînt recomandate.

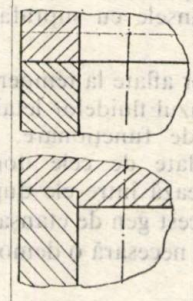
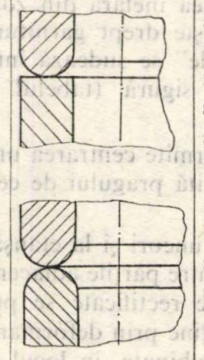
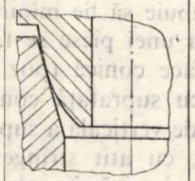
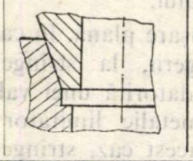
Tabelul 2 continuare

Nr. crt.	Schiţa suprafeţelor de etanşare	Denumirea etanşării	Domeniul de utilizare			Garnitura de etanşare recomandată
			p_c, MP_a	T_c °C	Mediu	
6	a) 	Cu suprafeţe conice Garnitura: a) lenticulară metalică	6,4 . . . 250	—200 . . . . . +540		vezi poziţia 5
	b) 	b) cu inel cu dublă conicitate (cu efect de autoetanşare).	20 . . . 100	—50 . . . . . +400	orice mediu	Inelul 1 se realizează din fier ARMCO sau oţel, iar inelul de etanşare 2 din material neferos (cupru recopt sau aluminiu)
7	a) 	Garnitură cu secţiune trapezoidală: a) fără autoetanşare	10 . . . 100	—200 . . . . . +300	pentru medii inflamabile sau explozive	Garniturile, 3, se execută din materiale neferoase (cupru recopt, aluminiu . . .) În cazul 7 *b* apar forţe radiale mari în garnitura 3, din acest motiv corpul cilindric 1 trebuie prevăzut cu flanşă de dimensiuni mari. O asemenea închidere (b) este greoaie şi incomodă în exploatare şi se înlocuieşte cu închiderea din fig. 11. Cazul 7 *b* se recomandă la diametre de la 50 la 600 mm.
	b) 	b) cu autoetanşare				



Tabelul 3

SUPRAFEȚE DE ETANȘARE ÎN CAZUL ETANȘĂRII FĂRĂ GARNITURĂ [5]

Nr. crt.	Schița suprafețelor de etanșare	Denumirea etanșării	Domenii de utilizare		
			P_c, MP_a	T_c, °C	Mediu
1		Cu suprafețe plane de etanșare	⩽ 150	În limitele rezistenței materialului de construcție.	Orice mediu
2		a) Cu o suprafață plană și cu o suprafață sferică b) Cu două suprafețe sferice	10 100		
3		Cu o suprafață conică și o suprafață sferică	⩽ 20		
4		Cu două suprafețe conice	10 100		

La închiderea de înaltă presiune din figura 17, etanșarea se obține prin deformarea *elastică* a unui inel, *1*, din oțel, rectificat, strîns între peretele *2*, capacul aparatului, *3*, și inelul de reazem secționat, *4*. Garnitura, *1*, are forma de pană. Capacul *3*, sub acțiunea presiunii interioare, apasă asupra garniturii *1*, cu care se află în contact pe partea prelucrată sferic a acesteia. (Capacul acționează ca multiplicator de presiune). Etanșeitatea se asigură pe cele două căi posibile de scăpare (între piesele *1* și *2* și între *1* și *3*). Prezonale *5* servesc strîngerii inițiale a garniturii.

În ultimul timp, pentru presiuni joase și medii, a fost propusă flanșa cu *suprafață de etanșare conică* (fig. 18), pentru etanșarea cu garnituri din teflon cu

grosimea de 2—4 mm. Acestea au următoarele avantaje:

— ondulațiile garniturii din teflon (care cresc cu micșorarea grosimii garniturii) au o influență (negativă) mai mică asupra etanșeității decît la flanșele plane; la strîngerea garniturii conice, eforturile unitare de forfecare ajută la atenuarea ondulațiilor;

— presiunea, medie de strivire poate fi micșorată cu 35—60%, în comparație cu flanșele cu suprafață de etanșare plană [5].

Uneori, pentru etanșarea fluidelor aflate la temperaturi foarte ridicate, precum și în cazul fluidelor letale, pentru a obține condiții sigure de funcționare, se recurge la garnituri metalice sudate de cele două flanșe. Cele două garnituri se sudează între ele după montaj (tabelul 2, poz. 8 *a* și *b*). Acest gen de etanșare se utilizează atunci cînd numai este necesară o demontare ulterioară.

Într-o variantă mai recentă, flanșele se execută cu un profil special, astfel încît partea inelară din zona de etanșare este elastică și servește drept garnitură. La montarea flanșelor „garniturile" se sudează între ele, obținîndu-se o etanșeitate sigură (tabelul 2, poz. 8 *c*).

Construcția din varianta 8 *b* permite centrarea unei flanșe în raport cu cealaltă datorită pragului de centrare între garniturile *3* și *4*.

La presiuni ridicate se recurge uneori și la etanșări fără garnitură, cu contact direct între părțile adiacente (tabelul 3). Suprafețele adiacente rectificate se presează între ele; etanșeitatea se obține prin deformarea elastică a materialului pieselor îmbinate, în locul de contact. Pentru ca forța de strîngere necesară să nu fie mare, suprafața de contact trebuie să fie minimă. De obicei, suprafața de contact a unei piese se face sferică, iar a celeilalte piese se face conică (poz. *3*, tabelul 3). În cazul etanșărilor cu suprafață conică (poz. 3 și 4), cu cît înclinarea față de verticală a suprafeței de etanșare este mai mică, cu atît strîngerea necesară realizării etanșării este mai mică, în schimb cresc forțele radiale, care solicită suplimentar părțile corpului aflate în apropierea conului.

La flanșele cu suprafețe de etanșare plană, în cazul în care există pericolul distrugerii, la strîngerea inițială a garniturii (de exemplu datorită unei valori $q \gg q_{min}$) se prevede un inel metalic limitator al strîngerii garniturii (fig. 19). În acest caz, strîngerea maximă a garniturii poate fi:

$$\Delta h_g = h_{g,0} - h_i \qquad (4)$$

în care $h_{g,0}$ este grosimea garniturii înainte de strîngere, iar h_i este grosimea inelului metalic, limitator.

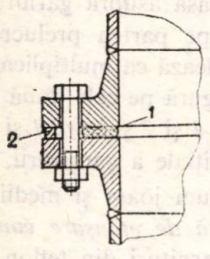


Fig. 19. Îmbinare cu flanșe prevăzută cu inel (2) limitator al deformării garniturii (1) (— reprezentare la strîngerea maximă).

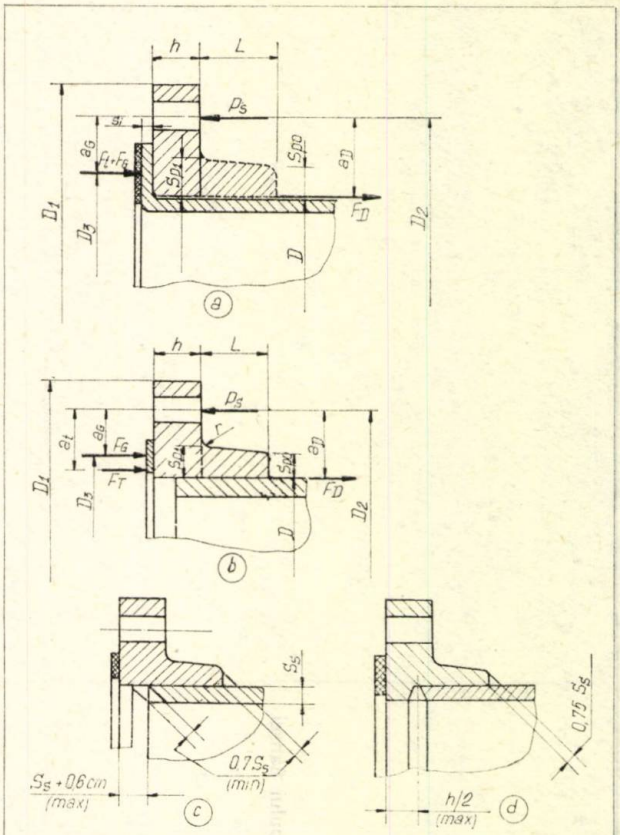


Fig. 20. Flanșe de tip liber, din punctul de vedere al calculului de rezistență.

III. Metoda pentru calculul îmbinărilor cu flanșe

În prezent există mai multe metode pentru calculul îmbinărilor cu flanșe. Toate acestea sînt de fapt *metode de verificare*, și nu de dimensionare propriu-zisă. Mai cunoscute sînt: metoda codului ASME, în S.U.A. (elaborată de E. O. Waters și colaboratorii), metoda codului AD-M, în R.F.G. (elaborată de Schwaigerer), metoda de calcul la sarcini limită, în U.R.S.S. (elaborată de A. A. Zaharov).

Metoda ASME folosește un bogat material experimental și permite determinarea separată a eforturilor unitare inelare, meridionale și radiale. Calculele sînt în acest caz ușurate de existența graficelor, pe baza cărora se determină unii factori din relațiile de calcul.

Structura metodei AD-M face ca ea să nu poată fi utilizată la presiuni relativ joase.

Metoda lui Zaharov reflectă condițiile reale de funcționare a flanșei și utilizează proprietatea de plasticitate a materialului flanșei. Deoarece această metodă admite, în anumite porțiuni ale flanșei, depășirea limitei de curgere, ea este aplicată numai materialelor cu plasticitate mare. Și această metodă, verificată practic, se bazează pe rezultatele a numeroase cercetări teoretice și încercări experimentale. Admițîndu-se depășirea limitei de curgere, flanșele calculate conform metodei Zaharov sînt, la presiuni relativ mici, mai puțin rigide, ceea ce determină rotații excesive ale acestora. Ca urmare, este afectată etanșeitatea îmbinării cu flanșe.

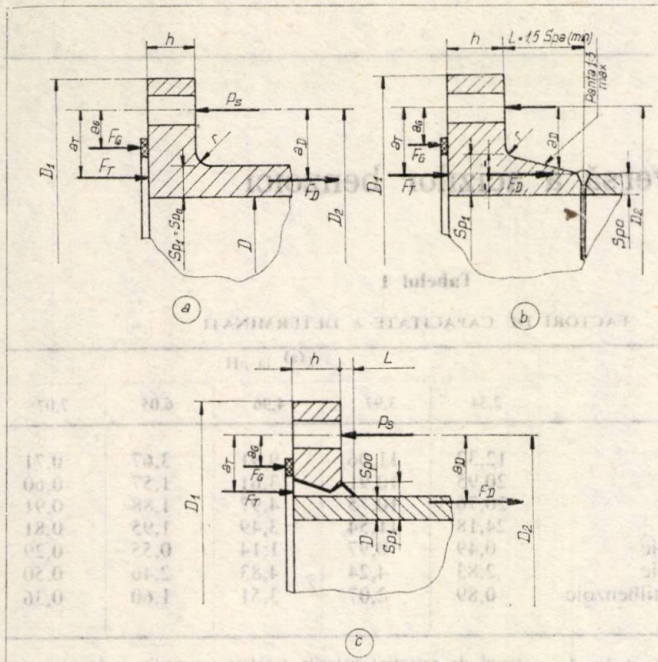


Fig. 21. Flanşe de tip integral, din punctul de vedere al calculului de rezistenţă.

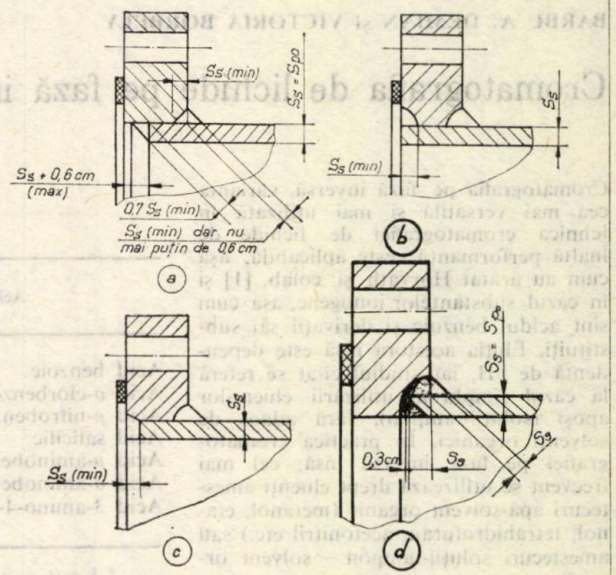


Fig. 22. Flanşe de tip opţional, din punctul de vedere al calculului de rezistenţă.

Metoda Waters este aplicabilă atît pentru materialele cu plasticitate, cît şi pentru cele casante, deoarece, în final, starea de eforturi unitare din flanşă se compară cu o stare de eforturi limită, inferioară limitei de curgere. Deoarece metoda Waters acoperă în întregime domeniul de dimensiuni care interesează, în general, în construcţia recipientelor sub presiune, ea a fost adoptată în mai multe ţări (U.R.S.S., Anglia, R.S.R. etc.). Studii recente [6] au arătat că metoda Waters dă rezultate apropiate de cele care se obţin cu metoda AD-M. La presiuni joase, metoda Waters duce la cele mai scăzute valori pentru grosimea talerului flanşei (faţă de metoda AD-M).

Ţinînd seama de avantajele metodei Waters, de posibilitatea utilizării ei atît la presiuni coborîte, cît şi la presiuni ridicate, atît pentru materiale tenace, cît şi pentru cele fragile, în R.S.R. s-a optat pentru această metodă, care a fost inclusă în instrucţiunile tehnice C-4 [8].

În vederea calculului conform metodei Waters [8, 9], flanşele sînt împărţite în trei grupe:

a — flanşe de tip liber (fig. 20);

b — flanşe de tip integral (rigide) (fig. 21);

c — flanşe de tip opţional (fig. 22)

Prin flanşe *de tip liber* se înţeleg flanşele îmbinate cu ţeava sau cu virola, astfel încît *nu* este asigurată solicitarea simultană a ţevii (virolei) şi a flanşei. În această grupă intră flanşele libere, flanşele cu filet (pentru presiuni mici şi medii), flanşele mandrinate şi flanşele sudate fără sudură adîncă.

Flanşele *de tip integral* sînt flanşele (rigide) a căror construcţie garantează solicitarea simultană şi în aceeaşi măsură a ţevii (virolei) şi a flanşei. În această categorie intră flanşele construite odată cu corpul aparatului (turnate, forjate), flanşele cu gît sudate cap la cap cu virola (ţeava), flanşele plate, cu sudură adîncă (pe toată grosimea flanşei).

Flanşele *de tip opţional*, prin construcţie, determină numai *parţial* solicitarea şi a ţevii sau a virolei cu care se îmbină. Din acest motiv aceste flanşe se recomandă a fi calculate fie ca flanşe de tip liber, fie ca flanşe de tip integral.

Pentru simplificarea calculelor, flanşele de tip opţional (ca şi cele de tip integral) pot fi calculate ca flanşe de tip liber, dacă sînt îndeplinite următoarele condiţii:

$$s < 16 \text{ mm}; \quad \frac{D}{s} \leqslant 300; \quad p \leqslant 2{,}1 \ MPa; \quad T < 370°C$$

în care:

s este grosimea minimă a gîtului flanşei;

D — diametrul interior al flanşei;

p — presiunea de calcul;

T — temperatura de calcul.

La flanşele din materiale casante, îmbinate nedemontabil cu virola (sau cu capătul ţevii), trebuie să se asigure treceri line (chiar racordate) de la flanşă la virolă, îndeosebi în cazul solicitării la oboseală; altfel se ajunge relativ repede la distrugerea îmbinării. Influenţa trecerii de la flanşă la virolă se ia în consideraţie la flanşele de tip integral, unde încărcarea flanşei se transmite integral virolei.

Bibliografie

1. VOLOŞIN, A. A., şi GRIGORIEV, G. I. „Rascet i konstruirovanie flanţevîh soedinenii" Spravocinik, Izd. Maşinostroenie, Leningrad, 1972.
2. DOMAŞNEV, A. D. „Utilaje pentru industria chimică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1962.
3. RENERT, M., „Calculul şi construcţia utilajului chimic", I, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
4. KARPUC, I. I., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 9, 1968, p. 8.
5. LAŞCINSKII, A. A., şi TOLCINSKII, A. R., „Osnovi konstruirovaniia i rasceta himiceskoi promişlenosti", Izd. Maşinostroenie, Leningrad, 1970.
6. RENERT, M. şi POPA, A., Buletin de informare tehnică, „Supravegherea instalaţiilor mecanice sub presiune şi de ridicat", nr. 2, 1972, p. 116.
7. RENERT, M., IATAN, R., POPA, A. şi GHERGHEL D, „Cercetări pentru stabilirea metodicii de calcul al construcţiilor de flanşe cu nervuri." Contract nr. 41/1972 Institutul politehnic-Bucureşti.
8. * * * C 4-78 „Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune", I.S.C.I.R., Bucureşti 1978.
9. * * * ASME — Boiler and Pressure Vessel Code-Section VIII. Division 1 and 2 — Pressure Vessel — 1977.

Intrat în redacţie: 10. XI. 1980

* * *

scurte comunicări

BARBU A. DEMIAN şi VICTORIA BORBELY

Cromatografia de lichide pe fază inversă a acizilor benzoici

Cromatografia pe fază inversă, varianta cea mai versatilă şi mai utilizată în tehnica cromatografiei de lichide de înaltă performanţă, este aplicabilă, aşa cum au arătat Horvath şi colab. [1] şi în cazul substanţelor ionogene, aşa cum sînt acidul benzoic şi derivaţii săi substituiţi. Eluţia acestora însă este dependentă de *p*H, iar studiul citat se referă la cazul simplu al utilizării eluenţilor apoşi (soluţii-tampon), fără adaos de solvenţi organici. În practica cromatografiei pe fază inversă însă, cel mai frecvent se utilizează drept eluenţi amestecuri apă-solvent organic (metanol, etanol, tetrahidrofuran, acetonitril etc.) sau amestecuri soluţii-tampon — solvent organic.

În lucrare se propune investigarea relaţiilor dintre parametrii ce caracterizează retenţia solutului şi concentraţia ionilor de hidroniu în eluent în cazul cînd eluentul este un solvent mixt, parţial apos. Relaţiile indirecte din [1] au fost deduse de Horváth şi colab. considerînd procesele de disociere-asociere care au loc în timpul cromatografierii dintre acidul (*HA*) şi faza staţionară (*L*):

— disocierea acidului: $HA \rightleftarrows A^- + H^+$ (1)

— asocierea formei neionizate cu faza staţionară: $HA + L \rightleftarrows LHA$ (2)

— asocierea formei ionizate cu faza staţionară: $A^- + L \rightleftarrows LA^-$ (3)

Se scriu constantele de echilibru, asociind indicele *m* mărimilor ce caracterizează concentraţiile diverselor specii în faza mobilă, respectiv indicele *S* mărimilor ce caracterizează concentraţiile în faza staţionară:

$$K_{am} = \frac{[A^-]_m\,[H^+]_m}{[HA]_m} \qquad (1a)$$

$$K_{LHA} = \frac{[LHA]_S}{[HA]_m\,[L]_S} \qquad (2a)$$

$$K_{LA} = \frac{[LA^-]_S}{[A^-]_m\,[L]_S} \qquad (3a)$$

Factorul de capacitate *k*, observat experimental, ţinînd cont de raportul de volum al fazelor staţionară şi mobilă, $\varnothing$, o mărime constantă, va fi:

$$k = \varnothing\,\frac{[LHA]_S + [LA]_S}{[HA]_m + [A^-]_m} \qquad (4)$$

Dacă se exprimă concentraţiile prin relaţiile (1a), (2a), (3a) şi se definesc factorii de capacitate k_0 şi k_{-1} ai acidului nedi-

Dr. ing. BARBU A. DEMIAN şi ing. VICTORIA BORBELY, Centrul de chimie, Timişoara.

Tabelul 1

FACTORI DE CAPACITATE *k* DETERMINAŢI

Acid	$k^{(a)}$ la *p*H:				
	2,54	3,97	4,96	6,05	7,07
Acid benzoic	12,32	11,06	9,91	3,67	0,71
Acid *o*-clorbenzoic	20,95	10,91	3,61	1,57	0,60
Acid *p*-nitrobenzoic	20,76	10,75	4,97	1,88	0,91
Acid salicilic	24,18	11,54	3,49	1,95	0,81
Acid *p*-aminobenzoic	0,49	0,97	1,14	0,55	0,29
Acid *o*-aminobenzoic	2,83	4,24	4,83	2,46	0,50
Acid 3-amino-4-metilbenzoic	0,89	2,07	3,51	1,60	0,36

* $k = (t_R - t_{R0})/t_{R0}$; t_R, t_{R0} — timpi de retenţie; valorile tabelate sînt media a două sau trei determinări.

Tabelul 2

VALORI pK_a ÎN $CH_3OH:H_2O$ 50:50% vol. DETERMINATE

Acid	$pK_a^{(1)}$ (a)	$pK_a^{(2)}$ (b)
Acid benzoic	5,11±0,02	—
Acid *o*-clorbenzoic	3,99±0,02	—
Acid *p*-nitrobenzoic	4,01±0,03	—
Acid salicilic	3,53±0,03	—
Acid *p*-aminobenzoic	6,02±0,02	1,93±0,06
Acid *o*-aminobenzoic	5,75±0,03	1,73±0,04
Acid 3-amino-4-metilbenzoic	5,54±0,01	3,06±0,04

(a) Determinat prin titrare potenţiometrică; ± limitele de încredere 95%, $t\,s/\sqrt{n}$, în care: *s* este deviaţia standard; *n* — numărul de determinări; *t* — valoarea critică a distribuţiei Student pentru $\alpha = 0{,}05$.
(b) Determinat spectrofotometric; ± limitele de încredere 95%, menţionate.

Tabelul 3

VALORI CALCULATE ALE FACTORILOR DE CAPACITATE k_0, k_{-1} şi k_1

Acid	k_0 (a)	k_{-1} (a)	k_1 (a)	*F* (b)	α (c)
Acid benzoic	17,4±4	0,54±0,09	—	4,24	< 0,05
Acid *o*-clorbenzoic	46±21	0,57±0,03	—	28,96	< 0,05
Acid *p*-nitrobenzoic	47±19	0,88±0,02	—	61,05	< 0,05
Acid salicilic	126±35	0,78±0,03	—	128,36	< 0,01
Acid *p*-aminobenzoic	1,04±0,02	0,23±0,01	−1,7±0,4	25,75	> 0,05
Acid *o*-aminobenzoic	5,44±0,17	0,29±0,03	−12±7	3,42	> 0,05
Acid 3-amino-4-metil-benzoic	5,04±0,11	0,23±0,01	−0,37±0,14	10,59	> 0,05

(a) ± deviaţia-standard;
(b) Valoarea *F* a testului Fischer-Snedecor:

$$F = \frac{\Sigma(Y_e - \bar{Y})^2 \cdot (n - k - 1)}{(n-1)\cdot\Sigma(Y_e - Y\,\text{calc})^2}$$

în care: *Y* este variabila dependentă; *n* — număr de valori; *k* — număr de parametri estimaţi în relaţia empirică;
(c) — Valoarea pragului de semnificaţie indicată de testul Fischer-Snedecor.

Tabelul 4

DEPENDENȚA DE *p*H A FACTORULUI DE ASIMETRIE AL PICULUI ACIDULUI *o*-AMINOBENZOIC

*p*H	Factor de asimetrie (a)
2,54	0,32
3,97	0,56
4,96	0,43
6,05	0,40
7,07	0,36

(a) a/b la 10% din înălțimea picului:

Tabelul 5

CORELAREA VALORILOR log k_0 CU log P (OCTANOL-APĂ)

Acid	log k_0	log P_{exp} (a)	log P_{calc}
Acid benzoic	1,24±0,09	1,87	1,66
Acid *o*-clorbenzoic	1,66±0,17	1,98	1,98
Acid *p*-nitrobenzoic	1,67±0,15	1,89	1,99
Acid salicilic	2,10±0,11	2,26	2,31
Acid *p*-aminobenzoic	0,017±0,008	0,68	0,75
Acid *o*-aminobenzoic	0,736±0,012	1,11	1,18
Acid 3-amino-4-metilbenzoic	0,702±0,009	0,94	1,16

(a) După datele compilate în [5], exceptînd ultimele 2 valori tabelate determinate în această lucrare.

sociat, respectiv al anionului său, prin:

$$k_0 = \varnothing \cdot \frac{[LHA]_S}{[HA]_m} \qquad (4a)$$

$$k_{-1} = \varnothing \cdot \frac{[LA_s^-]}{[A^-]_m} \qquad (4b)$$

vom avea relația finală:

$$k = \frac{k_0 + k_{-1} \cdot K_{am}/[H^+]}{1 + K_{am}/[H^+]} \qquad (5)$$

În mod analog, pentru un compus cu grupare acidă și bazică, rezultă:

$$k = \frac{k_0 + k_{-1} \cdot K_{am}^{(1)}/[H^+] + k_1 \cdot [H^+]/K_{am}^{(2)}}{1 + K_{am}^{(1)}/[H^+] + [H^+]/K_{am}^{(2)}} \qquad (6)$$

în care k_1 și $K_{am}^{(2)}$ se referă la forma protonată a compusului.

Partea experimentală

Acizii benzoici utilizați au fost reactivi comerciali de puritate analitică. S-a lucrat cu un cromatograf de lichide Spectra Physics 3500 B, cu detector Model 230, utilizat la 254 nm. Coloana: Hibar 250×3 mm., umplutură LiChrosorb RP-18, 10 μm, Merck-Darmstadt. Eluentul, cu debit de 0,8 ml/min a fost preparat prin amestecarea în proporție 50:50% vol. a CH_3OH pur și a soluțiilor-tampon citrat de sodiu + NaOH sau HCl. *p*H-ul eluentului rezultat s-a măsurat cu un *p*H-metru de precizie MV-85 Prăcitronik-Berlin, R.D.G. (electrod de sticlă și electrod de calomel), etalonat în raport cu soluții-tampon în metanol-apă (50:50% vol.) de acid oxalic-oxalat de amoniu și acid succinic-succinat de litiu [3].

Valorile $pK_{am}^{(1)}$ ale acizilor benzoici s-au determinat prin titrare potențiometrică (*p*H-metru de precizie MV-85 Prăcitronik-Berlin, R.D.G., biuretă automată OP-930 Radelkis-Budapesta și înregistrator potențiometric PM 8100 Philips), $pK_{am}^{(2)}$ spectrofotometric (spectrofotometru UV-vis Unicam SP 800, Pye-Unicam), după procedurile recomandate de Albert și Serjeant [4] și sînt valabile pentru solventul mixt MeOH: H_2O 50:50% vol. (tabelul 2). Factorii de capacitate determinați la 5 valori diferite de *p*H în cazul fiecărui acid sînt prezentați în tabelul 1.

Pentru acizii benzoici investigați la care nu s-a găsit în literatură valoarea coeficientului de partiție în sistemul octanol-apă, aceasta s-a determinat experimental prin procedura clasică „shake-flask", urmată de dozarea spectrofotometrică a acidului în cele două faze. Valorile obținute sînt (25°C, ± deviația-standard, media a 5 determinări):

– acid *o*-aminobenzoic: 1,11±0,03;

– acid 3-amino-4-metilbenzoic: 0,94±0,06.

Mărimile intervenind în relațiile (5) și (6) au fost calculate prin metoda celor mai mici patrate.

Rezultate și discuții

Relația (5) redă în mod satisfăcător dependența de *p*H a factorilor de capacitate ai acizilor benzoici monobazici. În cazul acizilor aminobenzoici, pentru k_1, factorul de capacitate al formei protonate, se obțin valori negative, lipsite de semnificație fizică. Valorile factorilor de capacitate k_0, k_{-1} și k_1 calculați se prezintă în tabelul 3.

În calculele cu relația (6), testul Fischer-Snedecor indică un prag de semnificație superior la 0,05, inacceptabil. Modelul simplu deci, care ține cont numai de echilibrele acidobazice în faza mobilă și partiția formelor de echilibru între faze, nu mai este satisfăcător; foarte probabil, intervenția fenomenelor de adsorbție pe faza staționară este prea importantă pentru a mai putea fi neglijată. În sprijinul acestei interpretări vine observația că factorul de asimetrie al picului derivaților aminobenzoici arată o dependență de *p*H. Asimetria minimă se observă la valorile de *p*H la care predomină forma neionizată (tabelul 4).

Cu toate acestea, totalitatea valorilor k_0 calculate, se poate aprecia că reflectă suficient de bine partiția formei neionizate între cele două faze, prin faptul că se corelează bine cu coeficientul de partiție determinat pentru sistemul octanol-apă (tabelul 5).

Relația empirică liniară calculată între log k_0 și log P este:

$$\log P = 0{,}580 + 0{,}821 \log k_0 \qquad (7)$$

$$n = 7$$

$$t = 0{,}96789$$

$$s_{\log P} = 0{,}15$$

$$F = 10{,}65;\ \alpha < 0{,}05$$

Ea poate servi pentru aprecierea cu o precizie de circa 10% a coeficientului de partiție în sistemul octanol-apă al unui acid benzoic substituit, folosind parametrii de eluție de pe o coloană cu fază inversă de tip octadecilsilan.

* * *

Bibliografie

1. HORVÀTH, I., MELANDER, W., MOLNAR, I., Anal. Chem. **49**, 1877, p. 142.
2. LURIE, I. I., Spravocinik po analiticeskoi himii, ed. III-a. Izd. Himiia, Moscova, 1967, p. 223.
3. BATES, R. G., Determination of *p*H. Theory and Practice, Ed. J. Willey & Sons, New-York, 1964, p. 205.
4. ALBERT, A., SERJEANT, E. P., Ionization Constants of Acids and Bases, Ed. Methuen and. Co., London, 1962, p. 16, 69.
5. REKKER, R. F., The hydrofobic Fragmental Constant. Ed. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1977, p. 63.

Intrat în redacție: 15. IV. 1980

Valori-cheie pentru calcule termodinamice, recomandate de CODATA 1977 (CODATA Bulletin nr. 28/aprilie 1978)

Pentru stările standard au fost adoptate definițiile uzuale. Astfel pentru solide cristaline (cr) și pentru lichide (l) starea standard se referă la substanța în stare pură (formă cristalină stabilă) la o presiune de 101 325 Pa. Pentru gaze (g) starea standard se referă la un gaz ideal la presiunea de 101 325 Pa. Pentru speciile în soluție apoasă (aq) starea standard se referă la o soluție ideală ipotetică avînd activitatea egală cu unitatea (pe scara molalității); proprietățile soluțiilor ionice apoase ideale se iau egale cu suma proprietăților ionilor individuali. De notat că valorile funcției $H°(298,15\ K) - H°(0)$ pentru gaze se referă la starea unui gaz ideal ipotetic la temperatura zero în timp ce valorile aceleiași funcții atît pentru lichide cît și pentru solide cristaline, se referă la solide cristaline la temperatura zero.

La prelucrarea datelor au fost folosite masele atomice relative recomandate de IUPAC în 1970. Datele din tabele se referă la amestecul natural de izotopi pentru fiecare element iar contribuția spinului nuclear nu a fost luată în considerație. *Valorile exprimate în jouli sînt valori primare ;* valorile în calorii au fost recalculate prin împărțirea la 4,184 cu reținerea unui număr suficient de zecimale pentru a asigura o conversie exactă. Termenii în ± dați în tabele au fost astfel estimați încît să acopere totalitatea incertitudinilor pentru un nivel de încredere de 95%.

Pentru compatibilitatea valorilor cu date anterioare, au fost folosite în calcule următoarele constante fundamentale:

— constanta gazelor, $R = (8,314\ 33 \pm 0,000\ 80)\ J.K^{-1}mol^{-1}$

— constanta Faraday, $F = (96\ 487,0 \pm 1,0)\ J.V^{-1}mol^{-1}$

— constanta de asociere a numărului de undă cu energia, $N_A.h.c = (0,119\ 625\ 6 \pm 0,000\ 002\ 6)\ J.m.mol^{-1}$

Pentru a nu da naștere la erori suplimentare în cadrul calculelor efectuate pe baza valorilor expuse, (deoarece în majoritatea lucrărilor științifice efectele termice sînt exprimate în calorii) am considerat necesar să reproducem și tabelul în care datele sînt *recalculate* în calorii.

Material prelucrat de dr. doc. D. Marchidan după Buletinul CODATA nr. 28, editat de ICSU-CODATA (International Council of Scientific Unions — Committee on Data for Science and Technology) sub conducerea dr. J. D. Cox de la Division of Chemical Standards, National Physical Laboratory, Teddington, U.K.

VALORI PRIMARE ÎN JOULI

Substanță	Stare	$\Delta_f H°(298,15\ K)$ / kJ · mol^{-1}	$S°(298,15\ K)$ / J.K^{-1} · mol^{-1}	$H°(298,15\ K) - H°(0)$ / kJ · mol^{-1}
1	2	3	4	5
O	g	249,17±0,10	160,946±0,020	6,728±0,003
O_2	g	0	205,037±0,033	8,682±0,004
H	g	217,997±0,006	114,604±0,015	6,197±0,002
H^+	aq	0	0	—
H_2	g	0	130,570±0,033	8,468±0,003
OH^-	aq	—230,025±0,045	—10,71±0,20	—
H_2O	l	—285,830±0,042	69,950±0,080	13,293±0,020
H_2O	g	—241,814±0,042	188,724±0,040	9,908±0,008
He	g	0	126,039±0,012	6,197±0,002
Ne	g	0	146,214±0,016	6,197±0,002
Ar	g	0	154,732±0,020	6,197±0,002
Kr	g	0	163,971±0,020	6,197±0,002
Xe	g	0	169,573±0,020	6,197±0,002
F	g	79,39±0,30	518,640±0,020	6,518±0,004
F^-	aq	—335,35±0,65	—13,18±0,54	—
F_2	g	0	202,685±0,040	8,825±0,004
HF	g	—273,30±0,70	173,665±0,035	8,599±0,004
Cl	g	121,302±0,008	165,076±0,020	6,272±0,003
Cl^-	aq	—167,080±0,088	56,73±0,16	—
Cl_2	g	0	222,965±0,040	9,180±0,008
HCl	g	—92,31±0,13	186,786±0,033	8,640±0,004
Br	g	111,86±0,12	174,904±0,020	6,197±0,020
Br^-	ag	—121,50±0,15	82,84±0,20	—
Br_2	l	0	152,210±0,040	24,52±0,13
Br_2	g	30,91±0,11	245,350±0,054	9,724±0,012
HBr	g	—36,38±0,17	198,585±0,033	8,648±0,004

1	2	3	4	5
I	g	106,762±0,040	180,673±0,020	6,197±0,002
I^-	aq	−56,90±0,84	106,70±0,20	—
I_2	cr	0	116,139±0,080	13,196±0,040
I_2	g	62,421±0,080	260,567±0,063	10,117±0,021
HI	g	26,36±0,80	206,480±0,040	8,657±0,006
S	cr, rombic	0	32,054±0,050	4,412±0,060
S	g	276,98±0,25	167,715±0,035	6,657±0,004
S_2	g	128,49±0,30	228,055±0,050	9,131±0,008
SO_2	g	−296,81±0,20	248,11±0,06	10,548±0,013
SO_4^{-2}	aq	−909,60±0,40	18,83±0,50	—
N	g	472,68±0,40	153,189±0,020	6,197±0,002
N_2	g	0	191,502±0,025	8,669±0,003
NO_3^-	aq	—	146,94±0,85	—
NH_3	g	−45,94±0,35	192,67±0,08	10,046±0,008
NH_4^+	aq	−133,26±0,25	111,17±0,75	—
P	cr, alb	0	41,09±0,25	5,360±0,015
P	g	316,5±1,0	163,085±0,020	6,197±0,002
P_2	g	144,0±2,0	218,01±0,04	8,903±0,008
P_4	g	58,9±0,3	279,9±0,5	14,10±0,24
C	cr	0	5,74±0,12	1,050±0,020
C	g	716,67±0,44	157,988±0,020	6,535±0,006
CO	g	−110,53±0,17	197,556±0,032	8,673±0,008
CO_2	g	−393,51±0,13	213,677±0,040	9,364±0,008
Si	cr	0	18,81±0,08	3,217±0,008
Si	g	450±8	167,870±0,035	7,550±0,004
SiO_2	cr alfa cuarț	−910,7±1,0	41,46±0,20	6,916±0,020
SiF_4	g	−1614,95±0,85	282,65±0,40	15,36±0,05
Ge	cr, cubic	0	31,09±0,13	4,636±0,015
GeO_2	cr, tetrag	−580,2±1,2	39,71±0,15	7,230±0,020
GeF_4	g	−1190,15±0,50	301,8±1,0	17,30±0,080
Sn	cr, alb	0	51,18±0,08	6,323±0,008
Sn	g	301,2±1,7	168,380±0,020	6,215±0,002
Sn^{+2}	aq	−8,9±0,8	−15,8±4,0	—
SnO	cr	−285,93±0,70	57,17±0,30	8,736±0,022
SnO_2	cr	−580,78±0,40	52,3±1,2	8,76±0,08
Pb	cr	0	64,80±0,30	6,870±0,020
Pb	g	195,20±0,80	175,270±0,020	6,197±0,002
Pb^{+2}	aq	0,92±0,25	17,7±0,8	—
$PbSO_4$	cr	−919,94±0,90	148,49±0,40	20,050±0,040
B	cr	0	5,90±0,08	1,222±0,008
B	g	560±12	153,325±0,035	6,315±0,004
B_2O_3	cr	−1273,5±1,4	53,97±0,30	9,301±0,040
BF_3	g	−1135,95±0,80	254,31±0,10	11,650±0,020
Al	cr	0	28,35±0,08	4,565±0,010
Al	g	329,7±4,0	164,440±0,030	6,919±0,004
Al_2O_3	cr alfa-corindon	−1675,7±1,3	50,92±0,10	10,016±0,020
AlF_3	cr	−1510,4±1,3	66,5±0,4	11,62±0,04
Zn	cr	0	41,63±0,13	5,657±0,020
Zn	g	130,42±0,20	160,875±0,025	6,197±0,002
Zn^{+2}	aq	−153,39±0,20	−109,6±0,7	—
ZnO	cr	−350,46±0,27	43,64±0,40	6,933±0,040
Cd	cr	0	51,80±0,15	6,247±0,004
Cd^{+2}	aq	−75,88±0,60	−72,8±1,2	—
CdO	cr	−258,1±0,8	54,8±1,7	8,41±0,08
$CdSO_4$ 8/3 H_2O	cr	−1729,55±0,80	229,66±0,40	35,56±0,04
Hg	l	0	75,90±0,12	9,342±0,008
Hg	g	61,38±0,04	174,860±0,020	6,197±0,002
Hg^{+2}	aq	170,16±0,20	−36,32±0,80	—
Hg_2^{+2}	aq	166,82±0,20	65,52±0,80	—
HgO	cr, roșu	−90,83±0,12	70,25±0,30	9,117±0,025
Hg_2Cl_2	cr	−265,45±0,30	191,6±1,5	23,35±0,20
Hg_2SO_4	cr	−743,41±0,50	200,71±0,20	26,070±0,030

1	2	3	4	5
Cu	cr	0	33,15±0,08	5,004±0,008
Cu	g	337,6±1,2	166,285±0,025	6,197±0,002
Cu^{+2}	aq	65,69±0,80	—97,1±1,2	—
$CuSO_4$	cr	—771,1±1,2	109,2±0,4	16,86±0,08
Ag	cr	0	42,55±0,21	5,745±0,020
Ag	g	284,9±0,8	172,883±0,025	6,197±0,002
Ag^+	aq	105,750±0,085	73,38±0,40	—
AgCl	cr	—127,070±0,085	96,23±0,20	12,033±0,040
Th	cr	0	53,39±0,40	6,510±0,020
Th	g	598±6	190,06±0,40	6,197±0,002
ThO_2	cr	—1226,4±3,5	65,23±0,20	10,560±0,020
U	cr	0	50,20±0,20	6,364±0,020
UO_2	cr	—1085±1,0	77,03±0,20	11,280±0,020
UO_2^{+2}	aq	—1019,2±2,5	—98,3±4,0	—
UO_3	cr, gama	—1223,8±2,0	96.11±0,40	14,585±0,080
U_3O_8	cr	—3574,8±2,5	282,55±0,50	42,74±0,10
Be	cr	0	9,50±0,08	1,950±0,020
Be	g	324±5	136,165±0,020	6,197±0,002
BeO	cr	—609,4±2,5	13,77±0,04	2,837±0,008
Mg	cr	0	32,68±0,10	5,000±0,030
Mg	g	147,10±0,80	148,535±0,020	6,197±0,002
MgO	cr	—601,5±0,3	26,95±0,15	5,160±0,020
MgF_2	cr	—1124,2±1,2	57,2±0,4	9,92±0,06
Ca	cr	0	41,6±0,4	5,73±0,04
Ca	g	177,8±0,8	154,775±0,020	6,197±0,002
Ca^{+2}	aq	—543,10±0,80	—56,4±0,4	—
CaO	cr	—635,09±0,90	38,1±0,4	6,75±0,06
Li	cr	0	29,12±0,20	4,632±0,040
Li^+	aq	—278,455±0,090	11,30±0,35	—
Na	cr	0	51,30±0,20	6,460±0,020
Na^+	aq	—240,300±0,065	58,41±0,20	—
K	cr	0	64,68±0,20	7,088±0,020
K^+	aq	—252,17±0,10	101,04±0,25	—
Rb	cr	0	76,78±0,30	7,489±0,020
Rb^+	aq	—251,12±0,13	120,46±0,40	—
Cs	cr	0	85,23±0,40	7,711±0,020
Cs^+	aq	—258,04±0,13	132,84±0,40	—

VALORI RECALCULATE ÎN CALORII

Substanță	Stare	$\Delta_f H^\circ(298{,}15\ K)$ / kcal · mol^{-1}	$S^\circ(298{,}15\ K)$ / cal·K^{-1}·mol^{-1}	$H^\circ(298{,}15\ K) - H^\circ(0)$ / kcal · mol^{-1}
1	2	3	4	5
O	g	59,553±0,024	38,467±0,005	1,608±0,001
O_2	g	0	49,005±0,008	2,075±0,001
H	g	52,103±0,001	27,391±0,004	1,481±0,001
H^+	aq	0	0	—
H_2	g	0	31,207±0,008	2,024±0,001
OH^-	aq	—54,977±0,011	—2,56±0,05	—
H_2O	l	—68,315±0,010	16,718±0,019	3,177±0,005
H_2O	g	—57,795±0,010	45,106±0,010	2,368±0,002
He	g	0	30,124±0,003	1,481±0,001
Ne	g	0	34,946±0,004	1,481±0,001
Ar	g	0	36,982±0,005	1,481±0,001
Kr	g	0	39,190±0,005	1,481±0,001
Xe	g	0	40,529±0,005	1,481±0,001
F	g	18,97±0,07	37,916±0,005	1,558±0,001
F^-	aq	—80,15±0,16	—3,15±0,13	—
F_2	g	0	48,443±0,010	2,109±0,001
HF	g	—65,32±0,17	41,507±0,008	2,055±0,001

1	2	3	4	5
Cl	g	28,992±0,002	39,454±0,005	1,499±0,001
Cl^-	aq	−39,933±0,021	13,56±0,04	—
Cl_2	g	0	53,290±0,010	2,194±0,002
HCl	g	−22,063±0,031	44,643±0,008	2,065±0,001
Br	g	26,735±0,029	41,803±0,005	1,481±0,001
Br^-	aq	−29,039±0,036	19,80±0,05	—
Br_2	l	0	36,379±0,010	5,860±0,031
Br_2	g	7,388±0,026	58,640±0,013	2,324±0,003
HBr	g	−8,695±0,041	47,463±0,008	2,067±0,001
I	g	25,517±0,010	43,182±0,005	1,481±0,001
I^-	aq	−13,60±0,20	25,50±0,05	—
I_2	cr	0	27,758±0,019	3,154±0,010
I_2	g	14,919±0,019	62,277±0,015	2,418±0,005
HI	g	6,30±0,19	49,350±0,010	2,069±0,001
S	cr, rombic	0	7,661±0,012	1,054±0,015
S	g	66,20±0,06	40,085±0,008	1,591±0,001
S_2	g	30,71±0,07	54,506±0,012	2,182±0,002
SO_2	g	−70,94±0,05	59,300±0,014	2,521±0,003
SO_4^{-2}	aq	−217,40±0,10	4,50±0,12	—
N	g	112,97±0,10	36,613±0,005	1,481±0,001
N_2	g	0	45,770±0,006	2,072±0,001
NO_3^-	aq	—	35,12±0,20	—
NH_3	g	−10,98±0,08	46,049±0,019	2,401±0,002
NH_4^+	aq	−31,850±0,06	26,57±0,18	—
P	cr, alb	0	9,82±0,06	1,281±0,004
P	g	75,6±0,3	38,978±0,005	1,481±0,001
P_2	g	34,4±0,5	52,106±0,010	2,128±0,002
P_4	g	14,08±0,07	66,90±0,12	3,37±0,06
C	cr	0	1,372±0,029	0,251±0,005
C	g	171,29±0,11	37,760±0,005	1,562±0,002
CO	g	−26,417±0,041	47,217±0,008	2,073±0,002
CO_2	g	−94,051±0,031	51,070±0,010	2,238±0,002
Si	cr	0	4,50±0,02	0,769±0,002
Si	g	107,6±2,0	40,122±0,008	1,804±0,001
SiO_2	cr alfa cuarţ	−217,7±0,2	9,91±0,05	1,653±0,005
SiF_4	g	385,98±0,20	67,55±0,10	3,671±0,012
Ge	cr, cubic	0	7,43±0,03	1,108±0,004
GeO_2	cr tetrag.	−138,7±0,3	8,49±0,04	1,728±0,005
GeF_4	g	−284,45±0,12	72,13±0,24	4,13±0,02
Sn	cr, alb	0	12,23±0,02	1,511±0,002
Sn	g	71,99±0,41	40,244±0,005	1,485±0,001
Sn^{+2}	aq	−2,13±0,19	−3,8±1,0	—
SnO	cr	−68,34±0,17	13,66±0,07	2,088±0,005
SnO_2	cr	−138,81±0,10	12,5±0,3	2,09±0,02
Pb	cr	0	15,49±0,07	1,642±0,005
Pb	g	46,65±0,19	41,890±0,005	1,481±0,001
Pb^{+2}	aq	0,22±0,06	4,2±0,2	—
$PbSO_4$	cr	−219,87±0,22	35,49±0,22	4,792±0,010
B	cr	0	1,41±0,02	0,292±0,002
B	g	133,8±3,0	36,646±0,008	1,509±0,001
B_2O_3	cr	−304,37±0,33	12,90±0,07	2,223±0,010
BF_3	g	−271,50±0,19	60,782±0,024	2,784±0,005
Al	cr	0	6,776±0,020	1,091±0,002
Al	g	78,8±1,0	39,302±0,007	1,654±0,001
Al_2O_3	cr alfa corindon	−400,5±0,3	12,17±0,02	2,394±0,005
AlF_3	cr	−361,0±0,3	15,89±0,10	2,777±0,010
Zn	cr	0	9,950±0,031	1,352±0,005
Zn	g	31,17±0,05	38,450±0,006	1,481±0,001
Zn^{+2}	aq	−36,66±0,05	−26,20±0,17	—
ZnO	cr	−83,762±0,065	10,43±0,10	1,657±0,010
Cd	cr	0	12,38±0,04	1,493±0,001
Cd^{+2}	aq	−18,14±0,14	−17,4±0,3	—
CdO	cr	−61,7±0,2	13,1±0,4	2,01±0,02
$CdSO_4$ 8/3 H_2O	cr	−413,37±0,20	54,89±0,10	8,50±0,01

1	2	3	4	5
Hg	l	0	18,14±0,03	2,233±0,002
Hg	g	14,67±0,01	41,792±0,005	1,481±0,001
Hg^{+2}	aq	40,67±0,05	—8,68±0,20	—
Hg_2^{+2}	aq	39,87±0,05	15,66±0,20	—
HgO	cr, roşu	—21,71±0,03	16,79±0,07	2,179±0,006
Hg_2Cl_2	cr	—63,44±0,07	45,8±0,2	5,58±0,05
Hg_2SO_4	cr	—177,68±0,12	47,97±0,05	6,231±0,007
Cu	cr	0	7,92±0,02	1,196±0,002
Cu	g	80,7±0,3	39,743±0,006	1,481±0,001
Cu^{+2}	aq	15,70±0,19	—23,2±0,3	—
$CuSO_4$	cr	—184,3±0,3	26,1±0,1	4,03±0,02
Ag	cr	0	10,17±0,05	1,373±0,005
Ag	g	68,09±0,19	41,320±0,006	1,481±0,001
Ag^+	aq	25,275±0,020	17,54±0,10	—
AgCl	cr	—30,370±0,020	23,00±0,05	2,876±0,010
Th	cr	0	12,76±0,10	1,556±0,005
Th	g	142,9±1,4	45,425±0,010	1,481±0,001
ThO_2	cr	—293,12±0,84	15,59±0,05	2,524±0,005
U	cr	0	12,00±0,05	1,521±0,005
UO_2	cr	—259,32±0,20	18,41±0,05	2,696±0,005
UO_2^{+2}	aq	—243,6±0,6	—23,5±1,0	—
UO_3	cr, gama	—292,5±0,5	22,97±0,10	3,486±0,019
U_3O_8	cr	—854,4±0,6	67,53±0,12	10,215±0,024
Be	cr	0	2,27±0,02	0,465±0,005
Be	g	77,4±1,2	32,544±0,005	1,481±0,001
BeO	cr	—145,6±0,6	3,29±0,01	0,678±0,002
Mg	cr	0	7,81±0,02	1,195±0,007
Mg	g	35,16±0,19	35,501±0,005	1,481±0,001
MgO	cr	—143,76±0,07	6,44±0,04	1,233±0,005
MgF_2	cr	—268,7±0,3	13,7±0,1	2,37±0,01
Ca	cr	0	9,94±0,10	1,37±0,01
Ca	g	42,5±0,2	36,992±0,005	1,481±0,001
Ca^{+2}	aq	—129,80±0,20	—13,5±0,1	—
CaO	cr	—151,79±0,22	9,1±0,1	1,61±0,01
Li	cr	0	6,96±0,05	1,107±0,010
Li^+	aq	—66,552±0,022	2,70±0,08	—
Na	cr	0	12,26±0,05	1,544±0,005
Na^+	aq	—57,433±0,015	13,96±0,05	—
K	cr	0	15,46±0,05	1,694±0,005
K^+	aq	—60,270±0,024	24,15±0,06	—
Rb	cr	0	18,35±0,07	1,790±0,005
Rb^+	aq	—60,019±0,031	28,79±0,10	—
Cs	cr	0	20,37±0,10	1,843±0,005
Cs^+	aq	—61,673±0,031	31,75±0,10	—

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A SCHIMBURILOR DE ANIONI

BREVET R.S.R. nr. 69522

Invenția se referă la un procedeu de obținere a schimbătorilor de anioni macroporoși puternic bazici de tip I, din copolimeri stiren-divinilbenzen macroporoși.

Procedeul constă în aceea că un copolimer stiren-divinilbenzen sau stiren-divinilbenzen-componentă acrilică, obținut în prezența alcoolilor grași unitari ramificați cu C_5-C_{12} sau amestecurilor de doi sau mai mulți alcooli grași liniari, cu lungime diferită a catenei hidrocarbonate C_8-C_{45}, se supune clormetilării cu monoclordimetileter, timp de 5 ore, la temperatura de circa 57°C și apoi aminării la temperatura de circa 40°C cu trimetilamină 20%. Se obțin astfel schimbători de anioni cu o capacitate totală de schimb cuprinsă între 3,4 și 3,8mval/g (0,9 — 1 mval/ml) și o capacitate utilă cuprinsă între 0,6 și 0,7 mval/ml.

Procedeul prezintă avantajul obținerii unor schimbători de anioni care au o bună rezistență mecanică și la șoc osmotic și capacități de schimb totale și utile ridicate.

Dosar nr. 88529 Int. Cl.²: C 08 F 212/36
Data înregistrării: 23.11.1976 Titular: Combinatul chimic
Data publicării: 15.01.1980 „Victoria"

* * *

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe în utilizarea alcoolului etilic ca adaos la benzine

Deși alcoolul etilic în amestec cu benzina este folosit pe scară largă numai în Brazilia, care dispune de mari culturi de trestie de zahăr și unde, chiar în aceste condiții, fabricația lui prin fermentație se realizează cu subvenții din partea statului, faptul că utilizarea lui permite reducerea importului de hidrocarburi în țările ce nu dispun de cantitățile necesare consumului intern, în prezent se preconizează extinderea fabricării alcoolului etilic și în alte țări care nu au condiții climatice atît de favorabile ca Brazilia.

Astfel, guvernul S.U.A. a intenționat să subvenționeze un amplu program de dezvoltare a producției alcoolului etilic prin fermentația porumbului, astfel ca producția acestuia să crească de la 240 000 t în anul 1980 la 1,5 mil. t în anul 1981, 6 mil. t în anul 1985 și, respectiv, 30 mil. t în anul 1990. Două studii de fezabilitate elaborate de două Companii de specialitate din S.U.A. au demonstrat, însă, că, la nivelul anului 1990, nu este posibil să se atingă o producție mai mare de 12—15 mil. t, și aceasta numai cu condiția ca statul să subvenționeze parțial investițiile și producția, iar tehnologiile actuale să se îmbunătățească substanțial.

Din studiile efectuate a rezultat că, ținîndu-se seamă de creșterea prețurilor benzinei și ale amestecului de benzină cu 10% alcool etilic (gazohol), noile instalații pentru fabricarea alcoolului etilic din porumb vor deveni rentabile la capacități de producție de minimum 30 000 t/an, pe linie tehnologică.

Pe baza unui studiu solicitat de Comisia națională pentru combustibil pe bază de alcool și efectuat de Compania Davy Mc Kel rezultă că este posibilă atingerea unei capacități de producție de alcool etilic de 1,5 mil. t în anul 1982, în condiția utilizării tuturor capacităților de producție existente în industria berii și a băuturilor alcoolice, cu oarecare amenajări, în valoare de circa 1,3 mrd. dolari, respectiv cu o investiție specifică suplimentară de 1,30 dolari/galonul de alcool etilic, față de 2,1 dolari galon cît costă o instalație nouă.

Desigur, soluția propusă, deși implică investiții mai mici, are un domeniu de aplicare limitat la capacitățile instalate existente, nefolosite.

De aceea, o serie de companii de specialitate au prevăzut realizarea de instalații noi, a căror capacitate totală de producție depășește un mil. t/an. Astfel, unul dintre cei mai mari producători de alcool din S.U.A., Compania Archer Daniels, care în statul Illinois deține instalații cu o capacitate de producție de 180 000 t/an alcool etilic, pune în funcțiune în acest an o nouă instalație în statul Iowa, a cărei capacitate de producție este de 240 000 t/an. Un alt consorțiu, US Etanol Corp., pune în funcțiune în anul 1982 o instalație de alcool etilic prin fermentația porumbului, cu o capacitate de producție de 300 000 t/an, în statul Mississipi, valoarea investiției fiind estimată la 150 mil. dolari.

În acest an o altă companie pune în funcțiune în statul Illinois o instalație cu o capacitate de producție de 180 000 t/an, iar în statul Philadelphia o instalație de 45 000 t/an.

În statul Tennessy se construiește o instalație de alcool etilic cu o capacitate de producție de 120 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în anul 1983.

În Texas, o nouă instalație de alcool etilic de 37 500 t/an va fi pusă în funcțiune în anul 1982.

Majoritatea firmelor nord-americane au adus îmbunătățiri tehnologice în fabricarea alcoolului etilic. Astfel, compania Energopol Corporation a pus la punct un nou procedeu de extracție a alcoolului din masa de fermentație printr-o extracție lichid—lichid, urmată de distilarea fracționată a extrasului pentru separarea alcoolului și recuperarea solventului, care înlocuiește actuala distilare, oneroasă din punctul de vedere al consumului energetic. În noul procedeu, care în cursul anului 1981 va fi experimentat în patru instalații-pilot cu capacități de 10 000—12 000 t/an fiecare, costurile energetice pe galon de alcool etilic sînt de numai 1,10 dolari.

O altă companie, American Agrifulls Corp., a pus la punct un nou procedeu de separare a alcoolului etilic din masa de fermentație cu ajutorul schimbătorilor de ioni, înlocuind astfel distilarea azeotropă, mare consumatoare de energie. Noul procedeu va fi aplicat la o instalație în curs de construcție, a cărei capacitate de producție nu a fost dată publicității.

În sfîrșit, mai este de menționat optimizarea procesului de fabricație a alcoolului etilic de către compania Stone Webster Engineering, ceea ce asigură o reducere a consumurilor energetice cu circa 25,4%, față de instalațiile existente. Îmbunătățirile aduse de această companie, constituind obiectul unui brevet, vor fi folosite într-o nouă instalație cu o capacitate de producție de 60 000 t/an, care se află în curs de construcție.

Exemplele date duc la concluzia că necesitatea acoperirii consumului de carburanți în țările dezvoltate ce nu dispun în prezent sau nu vor dispune în perspectivă de suficiente hidrocarburi a generat un amplu program de cercetare și dezvoltare a fabricației de alcool etilic din porumb, în condițiile unei eficiențe, cel puțin în prezent, foarte mici, sau în situația în care aplicarea acestor noi procedee implică subvenții din partea statelor respective.

Chem. Ind. nov. 1980 M.L.

• tehnico-științifice

Structura costului investițiilor din industria chimică vest-germană și evoluția prețurilor în ultimul deceniu

Dintr-un foarte documentat studiu cu privire la structura costului investițiilor din industria chimică vest-germană, se desprind următoarele aspecte:

Pentru estimarea preliminară a valorii totale a unui obiectiv de investiții, compania vest-germană BASF a stabilit o serie de indici, luînd ca etalon valoarea utilajelor și a mașinilor = 100 (tabelul 1). Acești indici stabiliți în anul 1977 sînt diferențiați pe următoarele categorii de investiții

I) instalații mici montate în construcții, pentru producerea unor produse deosebite;

II) aceleași instalații ca la pct. I, de capacități mai mari;

III) instalații chimice discontinue, montate în construcții;

IV și V) instalații de mare capacitate, în proces continuu, montate în aer liber. Pe baza acestor indici, în tabelul 2 se indică, pentru aceleași instalații, structura costurilor.

Tabelul 1

	Costul instalațiilor						Tipul instalației Costul montajului						Costul total					
	I	II	III	IV	V	mediu	I	II	III	IV	V	mediu	I	II	III	IV	V	mediu
Aparate și mașini	100	100	100	100	100	100	35	20	25	20	10	20	135	120	125	120	110	120
Conducte și armături	44	62	22	24	36	36	66	62	33	27,6	28,8	39,6	110	124	55	51,6	64,8	75,6
Aparate de măsură și control	47	61	39	12	15	24,5	28,2	30	19	6,6	5,7	11,8	75,7	91	58	18,6	20,7	36,3
Izolații și protecții anticorosive	15	11	10	8	7	9	30	23	19	17	14	18	45	34	29	25	21	27
Echipamente electrotehnice	23	20	24	10	14	17,5	13,8	12	15	6,8	7,5	10,6	36,8	32	39	16,8	21,5	28,1
T o t a l cost utilaje și instalații	229	254	195	154	172	187	173	147	111	78	66	100	402	401	306	232	238	287
Construcții	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65	52	65	25	15	43
Total cost	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	467	453	371	257	253	330
Proiectare (10% din val. totală)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	40	30	30	35
Total cost investiții									—	—	—	—	517	503	411	287	283	365

Tabelul 2

	Costul instalațiilor						Cost montaj						Cost total					
	I	II	III	IV	V	mediu	I	II	III	IV	V	mediu	I	II	III	IV	V	mediu
Total investiții	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100
din care:																		
— aparate și mașini	19,3	19,9	24,3	34,8	35,3	27,4	6,8	4,0	6,1	6,9	3,6	5,5	26,1	23,9	30,4	41,4	36,9	32,9
— conducte și armături	8,5	12,3	5,4	8,4	12,7	9,8	12,7	12,3	8,0	9,6	10,2	10,9	21,2	24,6	13,4	18,0	22,9	20,7
— aparate de măsură și control	9,1	12,1	9,5	4,2	5,3	6,7	5,5	6,0	4,6	2,3	2,0	3,2	14,6	18,1	14,1	6,5	7,3	9,9
— izolații și protecție anticorosivă	2,9	2,2	2,5	2,8	2,4	2,4	5,8	4,6	4,6	5,9	5,0	5,0	8,7	6,8	7,1	8,7	7,4	7,4
— echipamente electrotehnice	4,4	4,0	5,8	3,5	5,0	4,8	2,7	2,4	3,7	2,4	2,6	2,9	7,1	6,4	9,5	5,9	7,6	7,7
Total utilaje și instalații	44,2	50,5	47,5	53,7	60,7	51,1	33,5	29,3	27,0	27,1	23,4	27,5	77,7	79,8	74,5	80,8	84,1	78,6
Construcții	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,6	10,3	15,8	8,7	5,3	11,8
Proiectare	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,7	9,9	9,7	10,5	10,6	9,6

Tabelul 3

	Cost materiale	Cost montaj	Cost total
Aparate și mașini	100	15	115
Conducte și armături	30	30	60
Aparate de măsură și control	22	8	30
Izolări și protecții anticorosive	6	9	15
Echipamente electrotehnice	14	9	23
Construcții metalice	14	4	18
Total aparate și instalații	186	75	261
Construcții			28
Proiectare			51
Cost total al investiției			340

Tabelul 4

	Cost materiale	Cost montaj	Cost total
Total investiție din care:	—	—	100
— aparate și mașini	29,4	4,4	33,8
— conducte și armături	8,8	8,8	17,6
— aparate de măsură și control	6,5	2,4	8,9
— izolări și protecții anticorosive	1,8	2,6	4,4
— echipamente electrotehnice	4,1	2,7	6,8
— construcții metalice	4,1	1,2	5,3
Total aparate și instalații	54,7	22,1	76,8
Construcții	—	—	8,2
Proiectare	—	—	15,0

Din examinarea acestor tabele rezultă că, în funcție de tipul instalației, ponderea diferitelor costuri variază după cum urmează:

— ponderea utilajelor tehnologice crește în valoarea totală a investiției de la 19,3% în cazul instalațiilor mici, discontinue, la 35,3% în cazul instalațiilor continue, de mare capacitate, ponderea medie a valorii utilajelor tehnologice în costul total al investițiilor făcute de grupul BASF reprezentînd 27,4%;

— ponderea montajului în costul total al instalațiilor din industria chimică, respectiv a manoperei necesare montării utilajelor, rețelelor și instalațiilor, variază de la 33,5% în cazul instalațiilor mici și discontinue, la 23,4% în cazul instalațiilor mari în proces continuu, pe medie ponderea costului montajului fiind de 27,5% din valoarea totală a investiției;

— ponderea construcțiilor necesare instalațiilor variază de la 12,3% din valoarea totală a instalației, în cazul instalațiilor mici montate în clădiri, la 5,3% în cazul instalațiilor mari, continue, montate în aer liber, pe medie fiind de 11,8%;

— costul proiectării variază în limite foarte strînse, în jurul valorii de 10%.

În afara indicilor determinați de compania BASF pe tipuri de instalații și pe media acestora, în studiul menționat s-au prezentat și indici realizați de marile firme de engineering pentru instalații de mare capacitate din industria chimică de bază industria petrochimică și rafinării de petrol, în anul 1978; pe structură similară, aceștia sînt prezentați în tabelul 3.

Pe baza acestor indici, în tabelul 4 se indică, pentru aceleași instalații, structura costurilor.

Din examinarea acestor date rezultă că în cadrul rafinăriilor de țiței și al industriei petrochimice, costul utilajelor reprezintă în medie 29,4% din valoarea totală a investiției, iar costul total al utilajelor, echipamentelor și materialelor de montaj 54,7%, din valoarea totală a investiției. Pe ansamblul instalațiilor, manopera de montaj reprezintă circa 22,1% din valoarea totală a investiției, iar construcțiile au o pondere relativ mică (8,2%), cu ceva peste jumătate din costul proiectării.

Pe baza prețurilor practicate în anul 1976, structura costului investițiilor pe indicii medii realizați în investițiile din industria chimică din R. F. Germania, care cuprinde și industria de prelucrare a țițeiului, este următoarea:

Valoarea totală a investiției	100
din care:	
1. Aparate și mașini	33
din care:	
— evaporatoare, rezervoare, schimbătoare	19,80
— aparate unicat și mașini pentru industria chimică și industrii înrudite	13,20
2. Conducte și armături	16,00
din care:	
— conducte și armături din oțel, tehnologice	8,00
— instalații de gaze, apă, canalizare în interiorul clădirii	8,00
3. Aparate de măsură și control	9,00
din care:	
— aparate de măsură, control, reglare	4,50
— cabluri electrice	4,50
4. Izolații și protecții anticorosive	5,00
din care:	
— vopsitorii	2,50
— protecții speciale anticorosive	2,50
5. Instalații electrotehnice	7,00
din care:	
— echipamente	3,50
— cabluri electrice	3,50
6. Construcții inclusiv construcții metalice	15,00
7. Proiectare completă	15,00

Tabelul 5

	1970	1972	1974	1976	1978	1980 (tr. I)
Valoarea totală a investiției	68,6	78,2	89,7	100	109,7	121,6
— evaporatoare, rezervoare, schimbătoare de căldură	63,5	71,3	84,4	100	112,0	123,6
— aparate unicat și mașini pentru industria chimică	67,7	76,1	84,6	100	107,0	120,1
— conducte și armături din oțel	68	75,1	88,2	100	113,9	120,8
— instalații de apă, gaze, canalizare	63,3	75,3	93,8	100	108,2	118,6
— aparate de măsură și control, reglare	70,9	78,7	88,2	100	108,5	114,5
— cabluri electrice	65,7	78,1	92,3	100	107,1	120,7
— vopsitorii	64,8	78,4	98,8	100	110,7	121,1
— protecții speciale anticorosive	65,3	76,4	91,4	100	109,0	120,3
— echipamente electrotehnice	66,9	76,0	87,4	100	109,1t	116,6
— cabluri electrice aferente	65,7	78,1	92,3	100	107,1	120,7
Construcții	71,7	83,4	93,7	100	108,8	123,7
Proiectare	78,0	87,6	95,0	100	109,4	124,1

Tabelul 6

Anul	Costul utilajelor, aparatelor și rețelelor, inclusiv montaj							Costul instalației
	aparate și mașini	conduct. și armături	aparate de măsură și control	izolații și protect. anticorosive	instalații electrotehnice	construcții	proiectare	
1970	20,52	10,51	6,16	3,26	4,65	10,76	11,70	68,6
1971	23,43	11,34	6,71	3,63	5,12	11,93	12,62	74,8
1972	24,16	12,05	7,07	3,87	5,40	12,51	13,14	78,2
1973	24,78	12,91	7,48	4,13	5,73	13,25	13,70	82,0
1974	27,85	14,56	8,13	4,59	6,29	14,06	14,25	89,7
1975	31,09	15,33	8,64	4,82	6,73	14,43	14,52	95,6
1976	33,00	16,00	9,00	5,00	7,00	15,00	15,00	100,0
1977	34,52	17,01	9,38	5,25	7,32	15,65	15,68	104,8
1978	36,43	17,78	9,71	5,50	7,57	16,32	16,41	109,7
1979	38,25	18,51	10,13	5,85	7,85	17,57	18,64	115,8
1980 tr. I	40,33	19,15	10,59	6,04	8,31	18,56	18,62	121,6

În structura menționată este inclusă atît valoarea utilajelor, echipamentelor și aparatelor, cît și costul montajului acestora. Indicii de prețuri, considerînd prețurile utilajelor, echipamentelor și aparatelor, precum și costul montajului acestora în anul 1976 = 100, au evoluat în perioada 1970—1980 așa cum rezultă în tabelul 5. Datorită existenței unor indici de prețuri diferite între diversele categorii de mașini și utilaje, echipamente, materiale etc., structura costurilor pe cele 7 grupe enumerate s-a modificat de-a lungul deceniului care a trecut, considerînd nivelul de prețuri al anului 1976 = 100, după cum rezultă din tabelul 6.

Așa cum reiese din tabelul 6, indicii de creștere a prețurilor pentru realizarea unei instalații din industria chimică au fost diferiți de la un an la altul, media anuală pe ultimul deceniu fiind între 5 și 6%. Pe grupe de utilaje sau materiale complet montate, de asemenea, creșterea prețurilor nu a fost uniformă, deși în linii mari se poate afirma că în ultimul deceniu atît costul utilajelor și aparatelor, cît și costul construcțiilor industriale s-a dublat. O astfel de dublare a investițiilor din industria chimică în numai zece ani a fost determinată în mare măsură de creșterea prețului energiei, care este implicată atît în creșterea prețurilor utilajelor și materialelor necesare montării acestora, cît și în creșterea prețurilor materialelor de construcții. Primul efect al acestei scumpiri este dublarea valorii investiției specifice, cu o influență corespunzătoare asupra costului produselor ce urmează a fi realizate. Reducerea investiției specifice de la noul nivel atins către cel vechi implică perfecționări tehnologice continue, care să aducă și pe această cale reducerea costurilor de fabricație.

Chem. ind. oct. 1980. M.L.

Progrese în industria chimică anorganică și a metalelor neferoase

Dintr-un studiu de sinteză întocmit de revista Chemical Engineering cu privire la cele mai importante progrese realizate în anul 1979 în domeniul tehnologiei chimice anorganice și a metalelor neferoase, se desprind următoarele:

În industria clorosodică, compania Diamond Shamrock a realizat un nou tip de catod din oțel, acoperit cu o peliculă de nichel, care permite o reducere importantă a consumului energetic la electroliză, ca urmare a reducerii supravoltajului hidrogenului. Compania afirmă că, datorită folosirii noilor electrozi, va realiza o economie de circa două milioane dolari anual la costuri, la instalația de electroliză pe care o deține la Houston-Texas. Ca urmare, pe aceeași platformă, compania a construit o instalație de electroplacare, în vederea nichelării de catozi pentru alte instalații de electroliză.

Laboratoarele de cercetări navale din S.U.A. au pus la punct o metodă de separare a lantanidelor și, eventual, a actinidelor din deșeurile nucleare provenite de la reactoarele cu fiziune nucleară, cu ajutorul laserului. În acest scop se folosește un laser cu gaz inert — halogenuri. Prin iradierea lantanidelor ce se găsesc sub formă de oxizi, cu ajutorul radiațiilor ultraviolete, acestea se descompun și pot fi separate în continuare fie prin reacții chimice, fie prin extracție cu solvenți.

Pentru extracția bromurii de calciu din apa Mării Moarte, compania Israel Chemicals a pus la punct un nou procedeu de extracție cu solvenți, în care, după separarea solventului, rezultă o soluție de bromură de calciu care prin evaporare este concentrată la 52%.

Autorii procedeului apreciază că acesta permite obținerea bromurii de calciu cu costuri mai mici decît procedeele convenționale, ca urmare a reducerii consumurilor energetice.

Societatea belgiană Catalysts and Chemical Europe a experimentat într-o instalație-pilot, pe parcursul a peste 3000 ore, un nou procedeu pentru obținerea hidrogenului prin reformarea cu vapori a metanolului. Acest procedeu constă din două faze. În prima fază un amestec de metanol și apă este vaporizat și introdus într-un reformer tubular, în care, în prezența unui catalizator adecvat, la temperaturi relativ joase (280—300°C), se transformă în hidrogen, bioxid de carbon, precum și mici cantități de oxid de carbon, metan și metanol. În a doua fază are loc purificarea hidrogenului rezultat prin absorbție sub presiune alternantă. În aceste condiții, hidrogenul se obține la presiuni de 1—30 at cu randamente între 69 și 76%.

Un alt procedeu pentru obținerea hidrogenului a fost pus la punct de către un grup de cercetători de la Universitatea din Connecticut. Acesta constă din folosirea unui amestec de șlam de cărbune în apă ușor încălzită, ce se supune electrolizei. Autorii procedeului afirmă că acesta

permite obținerea hidrogenului cu un consum de energie electrică redus la jumătate, în comparație cu cel obținut în celelalte procedee de electroliză a apei, și că din acest consum redus, circa jumătate se obține din cărbunele folosit.

În Australia, din apele reziduale se recuperează clorura de aluminiu printr-un procedeu eficient, care permite obținerea ei în condiții mai avantajoase decît prin procedeele convenționale.

Pentru reducerea consumurilor energetice în industria cimentului, la Universitatea din California s-a pus la punct un nou procedeu de descompunere a carbonatului de calciu în oxid, care constă din creșterea conținutului în oxid de fier de la 2—3 la 5—20% și a sulfatului de calciu de la 2 la 10%, în raport cu carbonatul de calciu, afirmîndu-se că prin aceste modificări consumul de energie se reduce cu 25% față de procedeele convenționale.

În R. F. Germania s-a experimentat un cuptor vertical, de o construcție specială, pentru fabricarea cimentului, într-o instalație-pilot cu o producție de 80 t ciment/zi. Noul cuptor, care înlocuiește cuptoarele rotative, este echipat și cu un preîncălzitor și cu un răcitor. În acest cuptor materialele curg de sus în jos, în contracurent cu fazele de ardere, situație în care autorii noului procedeu afirmă că obțin o reducere a consumului de energie cu 25% față de procedeul convențional cu cuptoare rotative.

Un nou procedeu pentru obținerea siliciului de înaltă puritate destinat celulelor solare, în condiții foarte eficiente, a fost pus la punct în California. Acesta constă din descompunerea termică a fluosilicatului de sodiu rezultat ca subprodus în industria acidului fosforic, prin amestecarea lui cu sodiu metalic și un catalizator adecvat, cu formarea de siliciu pur și de fluorură de sodiu. Procesul decurge într-o singură fază și prezintă consumuri energetice mici.

În S.U.A. s-a pus la punct în fază de laborator un nou procedeu de extracție a aluminiului din cenușe fină. Acesta constă din încălzirea cenușii la temperatura de 1200°C în amestec cu calcar și gips. Din masa rezultată după calcinare, aluminiul este extras cu ajutorul acidului sulfuric, sub formă de sulfat de aluminiu, cu un randament de 98%.

Un alt procedeu pentru extragerea aluminiului, pus la punct tot în S.U.A., pornește de la argile pure de tipul caolinului. După calcinarea acestuia, el este supus clorurării în prezența cocsului. În aceste condiții, oxigenul existent în silicați de aluminiu se combină cu carbonul din cocs, cu formare de bioxid de carbon, iar metalele trec în cloruri (de aluminiu, de fier și de titan).

Clorurile de fier și aluminiu sînt separate prin sublimare, iar apoi separate între ele, obținîndu-se o clorură de aluminiu pură. Aceasta poate fi utilizată fie la obținerea aluminiului, prin electroliza topiturii cu ajutorul procedeului Alcoa, fie oxidată la alumină, din care aluminiul este obținut prin procedeul Hall. Clorul rezultat la oxidare este recuperat și reciclat.

Magneziul metalic poate fi obținut sub formă de granule neinflamabile și neexplozive printr-un nou procedeu, pus la punct de Compania Dow-Chemical, care l-a industrializat recent într-o instalație nouă cu o capacitate de producție de 10 000 t/an. Granulele se obțin direct din magneziul rezultat în stare topită din celulele de electroliză a clorurii de magneziu, printr-un procedeu ce constituie obiectul unui brevet. Granulele de magneziu astfel obținute pot înlocui carbura de calciu sau alte forme de magneziu folosite la desulfurarea oțelurilor.

Platinul și metalele din această grupă pot fi separate din minereuri cu ajutorul unui jet de plasmă rotativ, ce se rotește cu 500—2000 rot./min, realizînd un con de plasmă a cărui temperatură atinge 20 000°C. La această temperatură minereurile se topesc instantaneu, concentratul în platină separîndu-se la partea superioară a cuptorului.

Pentru obținerea buretelui de titan, Compania Dow Chemical experimentează un procedeu electrolitic de descompunere a tetraclorurii de titan, care, se afirmă de către autorii procedeului, prezintă unele avantaje în comparație cu procedeele convenționale de reducere pe cale chimică a tetraclorurii de titan.

În Canada s-a pus la punct un nou procedeu de rafinare a zincului, care constă din tratarea concentratelor de zinc cu acid sulfuric într-un reactor sub presiune, din care rezultă un amestec de sulfat de zinc și sulf elementar. Prin prăjirea oxidantă a acestui amestec se formează oxid de zinc și bioxid de sulf. Oxidul de zinc rezultat este solubilizat cu acid sulfuric, cu formare de sulfat de zinc pur.

Chem. Eng. nr. 3/1980

M.L.

Progrese în industria chimică organică și petrochimică

Dintr-o trecere în revistă a principalelor progrese tehnologice realizate în cursul anului 1979 se desprind următoarele: Compania italiană Snia Viscoza a experimentat, într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 250 kg/zi, fabricarea caprolactamei printr-un nou procedeu, din care nu mai rezultă ca subprodus sulfatul de amoniu. În acest procedeu, ca materie primă în fabricarea caprolactamei se folosește toluenul, care în prima fază este oxidat la acid benzoic. Acesta este apoi hidrogenat la acid ciclohexancarboxilic, care, tratat apoi cu acid nitrosil sulfuric în oleum, duce la formarea sulfatului de caprolactamă. Masa de reacție este apoi diluată cu apă, și nu cu amoniac, ca în procedeele convenționale, situație în care sulfatul de caprolactamă hidrolizează, iar caprolactama este separată prin extracție cu un alchilfenol, folosit ca solvent. În noul procedeu descris consumul de amoniac pe tona de caprolactamă se reduce de la 1,35 la 0,22 t, iar cel de sulf de la 1,1 la 0,05 t/t.

În Anglia a fost pus la punct un nou procedeu de fabricare a epiclorhidrinei, prin oxidarea clorurii de alil cu apă oxigenată, în locul oxidării cu clor. Autorii procedeului afirmă că acesta este mai economic față de procedeele convenționale, atît din punctul de vedere al costurilor, cît și al faptului că necesită utilaje din materiale mai ieftine.

În producția etilenei, trei mari companii (Gulf Oil, Gulf Canada și Stone & Webster) au pus la punct, într-o instalație-pilot care a costat 15 mil. dolari, un procedeu de cracare termică regenerativă (TRC) care permite obținerea etilenei din orice fracțiune petrolieră, inclusiv din combustibili grei, printr-un cuptor cu pat fluidizat. Noul procedeu implică investiții mai mici, consumuri energetice mai mici, iar volumul noxelor ce se elimină în mediul înconjurător este substanțial redus.

Un procedeu original, pus la punct pentru moment în fază de laborator, pentru obținerea etilenei din cărbune constă în folosirea unui cuptor electric cu arc rotativ, alcătuit dintr-un catod central și un anod inelar, în care arcul electric este rotit cu ajutorul unui cîmp magnetic. În cuptor se injectează hidrogen și cărbune fin pulverizat. În aceste condiții, la un timp de contact de ordinul milisecundelor, hidrogenul reacționează cu cărbunele cu formare de acetilenă, care este hidrogenată în continuare la etilenă.

În Japonia, compania Mitsui Petrochemical a pus la punct un nou procedeu de obținere a etilenei prin cracarea directă a țițeiului sau a fracțiunilor petroliere grele. În acest nou procedeu, denumit Cosmos, pentru cracare se folosește un reactor cu săruri topite, în care acestea au rolul de catalizator.

Pentru obținerea etilenglicolului din gaze de sinteză, compania nord-americană Redox a pus la punct un nou procedeu catalitic ce are loc la presiuni sub 70 at și în absența unor metale nobile sau a unor halogeni corosivi. Selectivitatea procedeului față de carbon este de 98%. Randamentul în etilenglicol este de 80—95%, iar de glicerină rezultată ca subprodus este de 20%.

În laboratoarele companiei nord-americane RCA s-a pus la punct un procedeu electrolitic de preparare a acidului formic prin reducerea bioxidului de carbon în apă și degajarea de oxigen la anod.

În R. F. Germania s-a pus la punct un procedeu catalitic pentru obținerea nitratului de guanidină prin reacția dintre uree și azotat de amoniu. Prin tratarea nitratului de guanidină cu acid sulfuric se obține nitroguanidina.

Pentru obținerea metil-terțiar-butileterului, procedeul Hüls folosește o fracțiune C_4 bogată în butadienă. Reacția dintre această fracțiune și metanol decurge în condiții blînde, folosind rășini schimbătoare de ioni drept catalizatori.

Compania Lummus a pus la punct un nou procedeu, care permite obținerea în aceeași instalație a acidului nicotinic și a nicotinamidei, prin hidroliza nicotinitrilului într-o soluție amoniacală. Materia primă de la care se pornește este betapicolină sau 2-metil-5-etilpiridina.

În prima fază, alchilpiridina este supusă unei amonolize oxidative într-un reactor

cu pat fluidizat, în prezența unui catalizator pe bază de oxid metalic. După separarea nitrilului prin fracționare, acesta este supus hidrolizei.

Un nou procedeu continuu de fabricare a nitrobenzenului, aplicat industrial în Canada, într-o instalație de 55 000 t/an, constă din introducerea benzenului și a unui amestec sulfonitric în reactorul de nitrare, de unde rezultă acid sulfuric diluat și un amestec de nitrobenzen și benzen nereacționat. Stratul organic este spălat mai întîi cu apă, și apoi benzenul este antrenat cu vapori de apă. Acidul sulfuric diluat este trecut la concentrare sub vid. Căldura de reacție din procesul de nitrare este preluată de acidul sulfuric existent în reactor, așa încît nu este necesară folosirea unor răcitoare suplimentare. În aceste condiții, acidul sulfuric diluat rezultat din procesul de nitrare este suficient de fierbinte ca la detentă concentrarea lui să se efectueze cu un consum minim de energie suplimentară. După concentrare, acidul sulfuric este reintrodus în reactorul de nitrare în amestec cu acidul azotic.

Compania vest-germană BASF a elaborat un nou procedeu de obținere a olefinelor pornind de la metanol. Noul procedeu are două faze, și anume: o deshidratare și o dimerizare la dimetileter. Acesta este transformat în olefină, prin trecerea peste un catalizator pe bază de zeoliți. Procedeul prezintă interes, întrucît permite, prin intermediul metanolului, trecerea de la gaz metan la olefine.

Un nou procedeu pentru obținerea propilenoxidului, pus la punct de compania Lummus, folosește alcoolul butilic terțiar ca materie primă. Acesta este tratat cu clor în prezența hidroxidului de sodiu, cu formarea terțiar-butilhipocloritului. Prin tratarea acestuia cu apă și propilenă se obține propilenclorhidrina, care prin tratare cu hidroxid de sodiu duce la formarea de propilenoxid.

Soluțiile apoase rezultate, conținînd clorură de sodiu, sînt electrolizate pentru obținerea hidroxidului de sodiu și a clorului. Celelalte subproduse sînt supuse incinerării, din care rezultă bioxid de carbon și acid clorhidric, acesta din urmă fiind reintrodus în proces.

Compania japoneză Sumitomo a pus la punct un procedeu continuu pentru fabricarea rezorcinei. Procedeul constă din condensarea benzenului cu propilenă, cu formarea de metadiizopropilbenzen care este apoi oxidat la rezorcină. Ca subprodus se formează acetona. Principalul avantaj al acestui procedeu constă în faptul că dispar reziduurile acide ce rezultă prin procedeele convenționale de fabricare a rezorcinei, care implică instalații costisitoare pentru prevenirea poluării mediului înconjurător.

Compania italiană Montedison a pus la punct un nou procedeu de fabricare a ureei printr-o dublă reciclare izobarică a amoniacului. Acest procedeu prezintă avantajul unui grad ridicat de conversie a reactanților în reactor (74—78%). Carbamatul de amoniu și amoniacul nereacționat sînt reciclate în două vase de descompunere, care funcționează în serie la aceeași presiune, ca și reactorul.

Compania japoneză Asahi a realizat un nou homopolimer acetalic, care poate fi aplicat prin electroplacare ca și rășinile de tipul acrilonitrilbutadienstirenice.

Pentru realizarea noului produs la caracteristicile dorite, polimerul este amestecat cu un aditiv ce constituie obiectul unei licențe.

Pentru obținerea polietilenei de înaltă densitate, compania franceză Naftachimie a pus la punct un nou procedeu de polimerizare în prezența unui catalizator, care a fost aplicat industrial într-o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an. Noul procedeu are loc într-un reactor cu pat fluidizat, în care, în prezența catalizatorului sub formă de pulbere, se introduce etilena cu ajutorul unui compresor, la presiunea de 25 at. Temperatura de reacție este sub 100°C. Instalația este echipată și cu un schimbător de căldură. Simplitatea instalației și faptul că procesul decurge în lipsa oricărui solvent duc la obținerea polimerului la costuri mult mai reduse, în comparație cu procedeele convenționale. Pentru obținerea nylonului 12, și, respectiv, a acidului aminododecanoic, care este monomerul acestuia, societatea italiană Snia Viscoza a elaborat un nou procedeu, în care ciclododecatriena este ozonizată selectiv la una din cele trei duble legături, la temperaturi joase.

Compania franceză Rhône-Poulenc a pus la punct un nou procedeu de polimerizare în masă a clorurii de vinil, care în comparație cu procedeele convenționale reduce consumul de energie cu 50% și nu emite noxe poluante. Procedeul a fost aplicat pe scară industrială într-o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an policlorură de vinil. Caracteristica acestui procedeu este folosirea unor reactoare verticale, ce asigură o productivitate de 400 t policlorură de vinil/m³ reactor și an. Datorită acestei productivități ridicate, autorii procedeului susțin că investiția specifică este mai redusă cu 5% decît în instalațiile de capacități similare ce folosesc procedee convenționale. De asemenea, se afirmă că conținutul de monomer al polimerului rezultat prin acest procedeu este suficient de redus pentru a satisface toate reglementările în vigoare.

Pe linia valorificării deșeurile din cauciucuri vulcanizate, pe bază de cauciucuri butilice sau de terpolimeri etilenpropilenici, compania Goodyear a elaborat un procedeu de devulcanizare a acestora, care constă din supunerea lor unei radiații cu microunde care duce la devulcanizare și permite valorificarea materialelor devulcanizate.

Chem. Eng. nr. 3/1980

M.L.

Noi tehnologii pentru combaterea poluării mediului înconjurător

Pe linia prevenirii poluării mediului înconjurător, în anul 1979 s-au pus la punct următoarele tehnologii:

— Distrugerea agenților poluanți de tipul pesticidelor halogenate prin reducerea acestora cu hidrogen în mediu alcoolic, în prezența luminii ultraviolete. Sub acțiunea acestei radiații, compușii halogenați se descompun, eliminînd halogenul, care în mediul de reacție cu ionii alcalini formează săruri. Compușii organici dehalogenați pot fi în continuare degradați pe cale microbiologică, sub acțiunea luminii solare, sau prin procese de oxidare. Procedeul a fost experimentat în S.U.A. într-o instalație-pilot, care, în afara compușilor halogenați, a reușit să descompună cu ajutorul radiațiilor ultraviolete și alți agenți poluanți (compușii organometalici), precum și unii explozivi.

— Un alt procedeu pentru distrugerea deșeurilor toxice organice, ca: insecticide, compuși organometalici, tetraclorură de carbon etc., constă în introducerea acestora în amestec cu oxigenul, la presiuni variind între 50 și 150 tori, într-un reactor cu jet de plasmă, în care moleculele organice sînt supuse la temperaturi între 20 000 și 30 000°K. Din proces rezultă numai bioxid de carbon, apă și acizi, randamentul de conversie fiind 100%. Acest dispozitiv a fost realizat de compania Lockheed pentru prelucrarea, în principal, a deșeurilor rămase după administrarea pesticidelor.

— Pentru desulfurarea gazelor de ardere provenite din utilizarea combustibililor cu sulf, acestea trebuie trecute, conform unui procedeu pus la punct de Institutul tehnologic din Illinois, printr-o masă de minereuri fosfatice caldă, tratată în prealabil cu acid fosforic. În condiții de temperatură adecvate, bioxidul de sulf din gaze reacționează cu roca fosfatică, randamentul de absorbție a noxelor depășind 95%.

— Tot pe linia desulfurării gazelor, în S.U.A. s-a experimentat un procedeu de absorbție, în care ca agent de absorbție se folosește sulfura feroasă. Aceasta este redusă la sulf elementar.

Procedeul prezintă avantajul că nu duce la formarea unor deșeuri solide care să trebuiască îndepărtate și depozitate.

Pe linia desulfurării gazelor provenite din rafinăriile care prelucrează țițeiuri sulfuroase, s-a trecut la folosirea unui proces integrat, elaborat de compania Union Carbide, care reține sulful atît din gazele conținînd hidrogen sulfurat, cît și din cele

ce conțin bioxid de sulf. Pe această idee, gazele ce conțin hidrogen sulfurat sînt trecute printr-un reactor Claus, din care, hidrogenul neoxidat este introdus într-o instalație UCAP în amestec cu gazele ce conțin bioxid de sulf. După oxidarea hidrogenului sulfurat la bioxid de sulf, acesta este reținut prin absorbție, în gazele reziduale rămînînd sub 250 p.p.m. bioxid de sulf.

Un alt procedeu de desulfurare a gazelor constă din tratarea gazelor ce conțin bioxid de sulf cu o soluție apoasă de carbonat de sodiu. Prin precipitare electrostatică compușii de sulf și de sodiu sînt precipitați din soluție și reduși cu cocs la sulf elementar și carbonat de sodiu.

Pentru recuperarea fluorului rezultat din atacul rocilor fosfatice cu acizi, gazele conținînd fluor sînt spălate cu un șlam de carbonat de calciu, cu formare de fluorură de calciu.

Pentru recuperarea cuprului din apele reziduale provenite de la fabricarea clorurii de vinil, acestea sînt supuse unei electrolize cu un catod fluidizat, rezultînd astfel particule metalice ce pot fi valorificate. Procedeul se aplică pentru recuperarea tuturor metalelor ce se găsesc dizolvate în ape reziduale.

Pentru purificarea metanului provenit prin fermentația biomasei sau a apelor reziduale menajere bogate în substanțe organice Compania General Electric a pus la punct o instalație de separare cu ajutorul unor membrane, care permit trecerea celorlalte gaze, dar nu și a moleculelor de metan. Procedeul, despre care se afirmă că prezintă costuri reduse la o treime din cele ce se realizează în procedeele convenționale, este aplicat la o instalație ce produce 3500 m^3/zi metan pe cale biologică. Pentru a se evita riscurile îmbolnăvirii animalelor sau pentru a se evita infectarea solului cu germeni patogeni proveniți din epurarea biologică a apelor reziduale, nămolurile rămase sînt sterilizate prin iradiere cu cesiu 137. Sterilizarea prin acest procedeu a nămolurilor costă circa 25 dolari/t substanță uscată față de 40 dolari/t cît costă prin procedeele convenționale. Pentru dehalogenarea apelor reziduale compania nord-americană Atlantic Research a pus la punct un procedeu de activare chimică cu ajutorul radiațiilor ultraviolete în prezența unui agent de reducere. În noul procedeu, denumit LARC, moleculele compușilor cloruranți sînt activate și reduse în prezența halogenului la acizi halogenați și hidrocarburi. Acizii halogenați sînt neutralizați cu ajutorul unei soluții alcaline, cu formare de săruri. Procedeul a fost pus la punct în fază de laborator și acum este experimentat într-o instalație-pilot.

De altfel, radiațiile ultraviolete mai sînt folosite la eliminarea substanțelor toxice din apele reziduale într-un procedeu experimentat pe scară semiindustrială. Principalele substanțe toxice ce se descompun prin acest procedeu sînt cianurile, fenolii, substanțele clorurate etc. Dispozitivul de epurare are forma unui schimbător de căldură cu fascicul tubular, prin care circulă apele reziduale în amestec cu mici cantități de apă oxigenată folosită ca agent de oxidare. În spațiul tubular pe unde circulă aceste fluide, perpendicular pe direcția de curgere a acestora, sînt montate mici emițătoare de raze ultraviolete Radiațiile emise inițiază reacții între substanțele toxice din apă și agentul de oxidare, din care rezultă în final produse oxidate lipsite de toxicitate.

Pentru eliminarea apelor reziduale provenite din fermentațiile anaerobe, acestea sînt supuse, conform unui nou procedeu, unei filtrări sub presiune cu ajutorul aburului. După filtrare, aceste ape sînt introduse într-un bazin de aerare și decantare și apoi trimise în rețeaua de evacuare. Acest procedeu de filtrare a bacteriilor anaerobe prezintă avantajul că deșeurîle organice sînt valorificate la gaz metan, iar apa după purificare poate fi refolosită. Tot pe linia reducerii noxelor și a valorificării subproduselor este de menționat un procedeu continuu de concentrare a acidului sulfuric rezidual provenit din procesele de nitrare. Ținînd seama de faptul că în prezent există procese continue de nitrare, elaborarea unui proces continuu pentru recuperarea prin concentrare a acidului sulfuric rezidual prezintă un interes deosebit. Noul procedeu constă din trecerea acestuia printr-un cuptor și un vas pentru colectarea acidului concentrat. În cuptor, acidul sulfuric rezidual este trecut printr-un fascicul de țevi din cuarț încălzite în exterior cu gaze de ardere fierbinți. La ieșirea din acest fascicul, vaporii de apă se separă de acidul sulfuric, care se adună fierbinte în vasul de colectare. De aici, el este trecut printr-un schimbător de căldură pentru recuperarea căldurii și răcirea acidului și apoi reintrodus în instalația de nitrare. Procedeul a fost experimentat în fază pilot de către compania suedeză Bofors Nobel din anul 1978 și aplicat industrial în anul 1980.

Pentru recuperarea cromului din soluțiile reziduale, Biroul Minelor din S.U.A. a elaborat un procedeu de regenerare, care constă din trecerea soluțiilor, la presiunea atmosferică, printr-o celulă de electroliză separată în două compartimente cu ajutorul unei membrane pe bază de polimeri perfluorsulfonici. Soluția este introdusă în spațiul anodic, unde are loc regenerarea fluorului prin oxidare.

Celelalte metale dizolvate migrează în spațiul catodic. Costul regenerării este redus la o pătrime din cel al înlocuirii cromului.

Chem. Eng. nr. 3/198 M.L.

Fabricarea ureei

În ultimul timp, preocuparea principală la fabricarea ureei este de a se pune la punct procedee în care consumul de energie să fie redus. Astfel, Montedison SpA din Italia și-a pus la punct procedeul IDR, iar Mitsui Toatsu Chemicals Inc. din Japonia și-a modificat, de asemenea, procesul în acest sens. Cele mai multe din aceste dezvoltări s-au ocupat de proiectul ciclului de sinteză, în special de separarea amoniacului și carbamatului de amoniu nereacționate, care sînt scoase la aceeași presiune ca în reactor.

Ammonia Casale S.A. din Elveția, de asemenea, a proiectat o treaptă de tratare pentru încorporarea în procesul de fabricare a ureei. Recent s-a încheiat o convenție între Ammonia Casale și Stamicarbon BV din Olanda, prin care drepturile de brevet pentru această treaptă de tratare s-au transferat la Stamicarbon. Se preconizează că prin încorporarea acestei trepte în procesul existent a lui Stamicarbon, de stripare cu bioxid de carbon, se vor realiza economii considerabile. Tratarea se referă la separarea în două faze a amoniacului și carbamatului de amoniu nereacționante. Spre deosebire de alte trepte de separare în două faze, în care cantitatea de amoniac și de carbamat de amoniu sînt îndepărtate în prima fază, conform brevetului lui Ammonia Casale numai excesul de amoniac este scos prin distilare în prima fază, cu o mică parte de carbamat. Majoritatea carbamatului este descompusă și îndepărtată în faza a doua. De asemenea, în brevet sînt date utilajele noi puse la punct pentru acest proces; aceste utilaje simplifică schema procesului.

Nitregen, nr. 128, noiemb, —dec., 1980, p. 44. L.B.

Îndepărtarea oxizilor de azot

Una dintre tehnicile larg utilizate pentru reducerea oxizilor de azot din gazele reziduale este cea a reducerii cu amoniac, conform căreia oxizii de azot sînt reduși la azot și vapori de apă prin injectarea amoniacului în fluxul de gaze. Se poate utiliza un catalizator pentru a iniția reacția, deși sînt disponibile procese necatalitice, cum sînt procesele Thermal De NO_x, proiectate de Exxon Research & Engineering Co. din S.U.A.

Procesul Thermal De NO_x s-a utilizat extensiv în Japonia, dar pînă recent numai o instalație experimentală era în funcțiune în S.U.A.

În prezent, totuși, a început exploatarea unei instalații industriale care are la bază procesul Thermal De NO_x în California și încercările făcute au indicat o reducere mai mare de 50% a conținutului de oxizi de azot din gazele reziduale.

Nitrogen, nr. 128, noiemb-dec, 1980, p. 44. L.B.

·cooperare-dezvoltare

În U.R.S.S., instalația de producere a ureei de la Gorlowka, în Ukraina și-a mărit capacitatea. Instalația se bazează pe tehnologia Montedison și va avea capacitatea de 230 000 t/an N-uree.
De asemenea, alte două instalații de uree din U.R.S.S, contractate cu Technimont, sînt aproape de stadiul final. Ambele vor avea capacitatea de 230 000 t/an N. Cu aceste instalații, capacitatea de producere a ureei a ajuns în U.R.S.S. la 4,5 mil. t N.

Fertilizer International, nr. 139, dec. 1980, p. 10

★

În U.R.S.S., la Almalyk, au fost puse in funcțiune noi instalații pentru producerea acidului fosforic și a fosfatului de amoniu, care vor fi utilizate la fabricarea îngrășămintelor NPK.
De asemenea, anul trecut, o nouă instalație de fosfat de amoniu a intrat în exploatare la Samarkand. Totodată, a intrat în funcțiune instalația de amoniac, de 200 000 t/an, de la Rustavi. Amoniacul produs va permite o creștere de 1 1/2 ori a producției de îngrășăminte a acestui complex.
La Kemerovo au intrat în funcțiune noi instalații de acid azotic și azotat de amoniu, care vor dubla capacitatea complexului.

★

Filiala din Belgia a lui Ethyl Corporation din S.U.A. a anunțat extinderea instalației de substanțe chimice speciale de la Feluy, la 40 km de Bruxelles. Noua instalație este prevăzută să intre în funcțiune în 1982 și va produce fenoli și aniline orto-alchilate utilizate în agricultură, industria farmaceutică și de materiale plastice.
Procesele de fabricare care se vor utiliza în Belgia se bazează pe tehnologia pusă la punct de societatea Ethyl și utilizată și în alte instalații similare. Fenolii orto-alchilați sînt folosiți, în special, pentru obținerea antioxidanților cu performanțe superioare, precum și a erbicidelor. Anilinele orto-alchilate sînt utilizate la fabricarea erbicidelor, fungicidelor și ca intermediari pentru un modificator al poliuretanului prelucrat prin injecție, în industria de automobile.

European Chemical News, 35, nr. 952, 1980, p. 40.

★

Societatea American Hoechst Corporation va construi o instalație capabilă să producă acid monocloracetic foarte pur. Instalația va avea o capacitate de 18 000 t/an și va fi situată în Louisiana. Acidul monocloracetic foarte pur va fi utilizat pentru producerea carboximetilcelulozei, erbicidelor și stabilizatorilor pentru industria materialelor plastice. Instalația va intra în funcție în a doua jumătate a anului 1982.

European Chemical News, 35, nr. 954, 1980, p. 32.

★

În Carolina de Nord, la Lee Creek, societatea Texasgulf își va extinde activitatea prin construirea unei noi instalații, care va putea fi utilizată cu flexibilitate pentru a produce fie MAP, fie DAP, în funcție de cererea pe piață pentru aceste produse. Instalația va putea să producă aproximativ 450 000 t/an DAP/MAP și va fi gata la sfîrșitul primului trimestru al anului 1982. De asemenea, proiectul prevede o creștere a capacității de producție a superfosfatului triplu de la 172 000 la 315 000 t/an în 1982.
Texasgulf a conceput noua instalație ca să poată fabrica atît MAP, cît și DAP deoarece în S.U.A., există o cerere crescută pentru îngrășămintele lichide, și MAP reprezintă produsul de bază convenabil pentru fabricarea lor.

Fertilizer International, nr. 139, ian. 1981, p. 6.

★

Societatea Idemitsu Petrochemical din Japonia va construi o instalație de 60 000 t/an polietilenă de densitate joasă, la Chiba. Societatea va extinde, de asemenea, producția de etilenă cu 400 000 t/an. Instalația de polietilenă va intra în funcțiune în 1983, iar cea de etilenă în 1983/1984. Idemitsu a mai planificat să construiască o instalație de copolimeri-bloc ai etilenei, care vor fi utilizați pentru acoperirea metalului și pentru protejarea conductelor de oțel. O altă extindere, este instalația de butilstiren terțiar, cu o capacitate de 6000 t/an, care va intra în funcțiune în primăvara anului 1983.

European Chemical News, 35, nr. 954, 1980, p. 31.

★

Societatea Sandoz a anunțat că își extinde capacitatea instalației sale de coloranți și chimicale textile de la Martin din Carolina de Sud. Instalațiile existente au intrat în funcțiune în 1979 și își vor dubla capacitatea de la 4000 la 8000 t/an în acest an. Producția obținută se va utiliza pe piața internă.

European Chemical News,, 35 nr. 954, 1980, p. 32.

★

În Japonia, societatea Asahi Chemical Industry Co. a mărit capacitatea unei celule electrolitice pentru producerea sodei caustice de la 10 000 la 20 000 t/an. Producerea sodei caustice se bazează pe un proces cu membrană schimbătoare de ioni. Aceasta va reduce prețul de cost și cheltuielile de întreținere. Inițial, Asahi Chemical a pus la punct o celulă cu diafragmă bipolară de 5000 t/an, la fabrica sa Nobeoka, și apoi a dublat capacitatea la 10 000 t/an.

Japan Chemical Week, 21, nr. 1064, 1980, p. 3.

★

Societatea Hellenic Mining Co. (HMC) construiește în Cipru primul complex de îngrășăminte. Complexul cuprinde instalații de acid sulfuric și acid fosforic și o instalație de îngrășăminte NPK. Instalația de acid sulfuric este furnizată de Techmasimport din U.R.S.S, va avea o capacitate de 180 000 t/an și va intra în funcțiune la începutul acestui an.
Celelalte instalații sînt furnizate de Lurgi, R. F. Germania. Instalația de acid fosforic va avea o capacitate de 37 000 t/an, iar instalația de îngrășăminte NPK va produce aproximativ 150 000 t/an. Ambele vor fi terminate la sfîrșitul acestui an și vor utiliza procesul Fisons.
Materiile prime, cu excepția piritei, vor fi importate. Siria va furniza roca fosfatică necesară iar Libia, U.R.S.S. și, de asemenea, Siria vor furniza amoniacul.

Fertilizer International, nr. 139, ian. 1981, p. 6.

L.B.

★

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studiul conductanței soluțiilor multicomponent de electroliți. Conductanța electrică, în apă, determinată la 30° C, a fost folosită pentru calculul coeficientului de activitate și a constantelor de disociere a soluțiilor multicomponente. Conductanța electrică la diluție infinită a fost folosită pentru evaluarea interacțiunii solut-solvent. S-a constatat o creștere rapidă a coeficientului de activitate cu concentrația. Valoarea constantei de disociere indică o asociere moleculară mult mai importantă în cazul clorurii de litiu, în comparație cu cea a clorurilor de sodiu și de potasiu. Scopul acestor studii a fost de a cerceta interacțiunea solut-solvent în soluții multicomponent, care au un rol deosebit în procesele fiziologice și de echilibru a celulelor animale și vegetale.

BLOKHRA, R. L., SEHGAL, Y. P. și KUMAR, S., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 8, aug. 1980, p. 813—815.

I. B.

O determinare precisă a coeficientului de FEM-temperatură al celulelor standard saturate. Pe baza unor măsurători precise, autorii propun o nouă formulă FEM-temperatură pentru celule standard saturate, în domeniul temperaturilor de 0—40°C; formula este: $E_t = E_{20} - [39{,}94(t-20) + 0{,}'29(t-20)^2 - 0{,}0090(t-20)^3 + 0{,}00006(t-20)^4] \times \times 10^{-6}$V. Dat fiind că numărul de celule standard folosite în aceste experiențe a fost mult mai mare, decît în experiențele similare din alte țări, diferența maximă a valorilor α obținute este mai mică, astfel încît formula menționată asigură o acurateță mai mare.

* * * Grupul experimental de formule FEM-temperatură pentru celule standard saturate, Scientia Sinica, (China) **23**, nr. 11, noiem. 1980, p. 1481—1490.

A.W.

Domenii de valabilitate a formulelor de aproximație pentru calculul echilibrelor acid-bază. Pentru calculul echilibrelor de electroliți în soluții se pot stabili în general ecuații care iau în considerare toate relațiile, dar care adesea sînt de un grad superior și foarte greu de rezolvat. De aceea, în practică s-au impus formule de aproximație mai simple. Pentru domeniul echilibrului acid-bază, se arată pe baza exemplelor de acizi monovalenți, bivalenți și amfoliți, care sînt concentrațiile și constantele de aciditate, pentru care relațiile sînt descrise cu o justețe satisfăcătoare de fiecare din formulele de aproximație. Este evident că formulele didactice mult simplificate nu sînt aplicabile în general pentru toate problemele. Pe de altă parte, se prezintă formule de aproximație, care descriu în mod corespunzător mult mai multe cazuri posibile.

HENRION, G., SCHMIDT, R. și MARQUARDT, D., Z. Chem., **20**, nr. 12, dec. 1980, p. 433—436.

A.W.

Hidroformilarea propenei cu carbonili de rodiu și trifenilfosfină. 3. Cinetica formării subproduselor. Sistemul $RhH(CO)(PPh_3)_3$ este un catalizator de hidroformilare la presiune joasă foarte activ și atractiv din punct de vedere industrial. Articolul se ocupă cu natura celor mai importante specii de subproduse din aldehide C_4 în condițiile de hidroformilarea propenei catalizată de sistemul catalitic menționat (carbonili de rodiu și trifenilfosfină). S-a constatat că reacția este termică, cantitatea de produse cu puncte de fierbere mai ridicate nefiind influențată de prezența sistemului catalitic, $OPPh_3$ și reactivi (CO, H_2, propenă). Se menționează o inerție față de formarea subproduselor în cazul sistemului catalitic bazat pe rodiu, în comparație cu comportarea carbonilului de cobalt, $Co_2(CO)_8$, catalizatorul convențional de hidroformilare. Peste 98% din subproduse sînt formate din compuși avînd peste 12 atomi de carbon. Compoziția lor este relativ simplă: numai aldoli C_8, 2-etilhexenal și esteri C_{12} (butirați și izobutirați). Considerînd că formarea produselor mai grele este numai în mică măsură dependentă de natura aldehidei C_4 și că izomerul liniar este produsul principal de hidroformilare a propenei în prezența complexului carbonili de rodiu — trifenilfosfină, cinetica formării subproduselor a fost studiată pe izomerul liniar. Variabilele independente sînt temperatura, concentrația substratului și timpul. Expresiile obținute dau rezultate calculate care sînt în bună concordanță cu rezultatele obținute la experiențele de hidroformilare.

MONTRASI, G., PAGANI, G., GREGORIO, G., CAVALIERI D'ORO, P. și ANDREETTA, A., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 10, oct. 1980, p. 737—742.

E.B.

Cinetica oxidării alcoolilor primari cu bromat în mediu acid. În studiile de oxidare cu bromat ionul Br^- format în mediul de reacție, interacționează cu Br^{5+} eliberînd brom, care prin acumulare oxidează substratul înaintea ionului bromat. De aceea pentru a evita reacția de oxidare cu brom, care este mult mai rapidă decît oxidarea cu bromat, ionul Br^- trebuie complexat rapid pe măsură ce se formează, ceea ce se poate realiza cu acetat mercuric.
Cinetica oxidării alcoolilor primari cu bromat a fost studiată în mediu de acid acetic-apă, în prezență de acid sulfuric. Reacția este de ordinul întîi în raport cu oxidantul și de ordin fracționar în raport cu substratul. Constantele de descompunere, k_3, au fost calculate din interceptul dreptelor $1/k$ în funcție de 1/[ROH], în care k este constanta vitezei globale de reacție, iar [ROH] concentrația alcoolului studiat. S-a reprezentat $\log k_3$ în funcție de valorile Taft, σ^*, pentru metanol etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, izobutanol și 2-feniletanol, obținînd o linie dreaptă cu panta negativă, —0,70. Această valoare indică formarea în faza intermediară a unui ion carboniu cu sarcină scăzută. S-au observat abateri în cazul alcoolilor cu număr mare de atomi de carbon. Valoarea foarte mare a constantei de descompunere a alcoolului benzilic, determinată experimental, poate fi atribuită stabilizării prin rezonanță a sarcinii la atomul de carbon legat direct de ciclu.

VIJAYALAKSHMI și SUNDARAM, E. V., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 8, aug. 1980, p. 800—803.

I.B.

Cinetica oxidării N-metilacetamidei cu peroxidisulfat de potasiu în prezență de argint. A fost studiată cinetica reacției de oxidare a N-metilacetamidei în medii apoase de către peroxidisulfatul de potasiu, reacție catalizată de argint. S-a constatat că reacția este de ordinul întîi în raport cu ionul $S_2O_8^{2-}$ și de ordinul zero în raport cu N-metilacetamida. Viteza de reacție specifică depinde de concentrațiile N-metilacetamidei și a ionului peroxidisulfat și variază liniar cu concentrația ionului de argint, conform relației: $K = 3{,}6 \cdot 10^{-3} + 0{,}4 \cdot C_{Ag}$. Viteza scade cu creșterea concentrației ionului $S_2O_8^{2-}$ și crește cu mărirea concentrației substratului. Ionul de potasiu are un efect puternic inhibitor asupra reacției de oxidare. Au fost calculați coeficientul de temperatură, energia de activare, factorul de frecvență și entropia de activare a reacției. Produsele finale de reacție conțin acid acetic, bioxid de carbon, azot și apă. Pe baza acestor rezultate a fost propus un mecanism de reacție și a fost calculată expresia de viteză corespunzătoare.

SINGH, H., CHAUHAN, K. S. și RATHI, U. K., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 8, aug. 1980, p. 809—812.

I.B.

Cinetica decarboxilării catalizată de β-ciclodextrină a acidului tricloracetic în soluție alcalină. Ca o parte a studiilor reacțiilor catalizate de β-ciclodextrină (βCD) prezintă interes decarboxilarea acidului tricloracetic (ATCA), în soluție de hidroxid de sodiu apoasă. Se sugerează un mecanism de reacție bimolecular, cinetica reacției fiind de ordinul pseudo-unu. Se dă o expresie pentru viteza de reacție și parametrii de activare atît pentru ATCA catalizat de β-CD cît și necatalizat.

MOTOZATO, Y., FURUYA, Y., MATSUMOTO, T. și NISHIHARA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 9, sept. 1980, p. 2578—2581.

E.B.

Mecanismul și selectivitatea hidrogenării alcadienelor conjugate la alchene în prezența metalelor din grupa VIII-a secundară. În lucrări anterioare autorii au găsit că hidrogenarea alcadienelor conjugate în prezență de catalizatori de Pd și Pt se desfășoară la Pd peste etape intermediare de π-alil adsorbite, a căror stabilitate determină selectivitatea catalizatorilor. În lucrarea de față cercetările au fost extinse asupra catalizatorilor de Ni, Rh, Co și Ir, urmărindu-se cercetarea repartiției izomerilor în mono-olefinele formate, cît și modificarea lor cu temperatură la hidrogenarea dienelor

aciclice izopren, butadienă-(1,3) şi 2,3-dimetilbutadienă-(1,3); cercetarea schimbului D la deuterarea izobutenei şi 3,3-dimetilbutenei-(1); cercetarea raportului izomerizării faţă de hidrogenarea *n*-butenei-(1); determinarea parametrului de selectivitate pentru hidrogenarea ciclopentadienei. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele ale cercetării precedente cu privire la relaţia între mecanism şi selectivitate în prezenţa catalizatorilor de Pt şi Pd. S-a constatat că la catalizatorii de Ir, Rh, Ni şi platină, selectivitatea este minoră, ceea ce înseamnă că aceste metale nu au proprietatea să stabilizeze etapele intermediare de π-alil. Numai catalizatorii de Pd şi Co au această proprietate şi deci sînt adecvaţi pentru hidrogenarea dienelor conjugate la alchene.

KRIPYLO, P., STRECHA, H. şi MÜLLER, G., Chem. Tech. (Leipzig), 32, nr. 10, oct. 1980, p. 531—532.

E.B.

Studiul în IR al complexului de izocianat format în reacţia NO+CO pe catalizator de iridiu cu suport. Autorii au studiat formarea complexului superficial de izocianat observat în cursul reacţiei NO+CO avînd loc pe catalizatori de Ir pe suport, în funcţie de temperatură şi de compoziţia amestecului gazos reactant. Pe probe de Ir/Al_2O_3 reduse, banda în IR caracteristică pentru izocianat a fost observată la 2260—2240 cm^{-1}, ea apărînd mai întîi la 200°C şi atingîndu-şi intensitatea maximă la 280—300°C. Izocianatul este stabil sub 200°C, dar peste 300°C se descompune cu formare de CO_2, CO şi N_2. Formarea izocianatului a fost constatată şi pe suprafeţe oxidate, deşi pe acestea intensitatea benzii este considerabil mai mică. În reacţia dintre NO preadsorbit şi CO în fază gazoasă s-a format de asemenea izocianat, care însă nu a fost identificat atunci, cînd s-a trecut NO peste CO preadsorbit. În cursul interacţiunii de suprafaţă dintre NO şi CO, s-a constatat o deplasare apreciabilă, spre lungimi de undă mai mici a benzii NO, ceea ce se poate atribui efectului perturbant al CO adsorbit. Autorii au presupus că prima treaptă în formarea izocianatului este disociaţia NO, care are loc pe centrii reduşi. S-a considerat că izocianatul format pe iridiu migrează pe suport. Această explicaţie este confirmată de observaţiile conform cărora, diferiţii suporţi influenţează fundamental locul de apariţie, formarea şi stabilitatea benzii de izocianat.

SOLYMOSI, F. şi RASKO, J., Magy. Kém. Folyóirat, **86**, nr. 11, noiem. 1980, p. 503—512.

A.W.

Microscopia electronică „in situ" şi utilizarea ei în studiul proceselor chimice. Autorul prezintă o nouă posibilitate experimentală elaborată în anii 70 şi anume, microscopia electronică în situ. După o trecere în revistă a detaliilor tehnice şi a literaturii metodei, procedeul menţionat este ilustrat pe baza unor lucrări proprii, autorul urmărind prin cercetări în situ transformările de fază şi oxidarea termică a aliajelor de aluminiu, servindu-se de o aparatură relativ simplă (JEM 200 A cu dispozitiv de încălzire).

CSANÁDY, A., Magy. Kém. Folyóirat, **86**, nr. 11, noiem. 1980, p. 488—492.

A.W.

Cîteva observaţii privind utilizarea ecuaţiei Arrhenius. Autorii au examinat posibilităţile de utilizare a modelului Arrhenius folosit pe scară largă în cinetica reacţiilor heterogene. Studiul lor se extinde asupra interpretării fizico-chimice a parametrilor de model, asupra siguranţei valorilor parametrilor estimate din curba experimentală şi asupra transformărilor menite să îmbunătăţească precizia estimării. A fost examinată de asemenea şi aplicabilitatea modelului pentru cazul curbelor termo-gravimetrice trasate cu ajutorul aşa-numitelor metode de măsurare cvasi-izotermice şi cvasi-izobare.

ARNOLD, M., VERESS, G., PAULIK, J. şi PAULIK, F., Magy. Kém. Lapja, **35**, nr. 10, 1980, p. 507—515.

A.W.

Solubilitatea bioxidului de carbon în soluţii apoase de carbonat de potasiu. Absorbţia CO_2 în soluţii calde de K_2CO_3 avînd o mare importanţă practică, în particular pentru procesele de purificare a diferitelor gaze de CO_2, autorii au studiat echilibrul gaz-lichid în sistemul K_2CO_3—$KHCO_3$—CO_2—H_2O, la presiuni parţiale mici ale CO_2, în soluţii de diferite concentraţii (20, 25, 30% grav. K_2CO_3), la temperaturi de 40—80°C. Pe baza datelor experimentale a fost dedusă o ecuaţie, care permite determinarea prin calcul a solubilităţii CO_2 în soluţii de diferite concentraţii.

KORBUTOV, Z. V., KARPOVA, I. G. şi LEITES, I. L, Him. Prom., nr. 12, dec. 1980, p. 721—723.

Hidraţi ai unor compuşi organici. 5. Hidratarea clatratică a alcoolilor. Un grup de substanţe polare pot forma aşa-numiţii „clatraţi de gaze" cu structurile I şi II ale lui Stackelberg, în care moleculele de apă unite prin legături de hidrogen formează reţele cu aspect specific tetraedral, cum tetracaitetradrică şi hexacaitetraedrică. Hidratarea clatratică nu a fost însă extensiv studiată la o serie de alcooli. Autorii prezintă o nouă metodă pentru studiul capacităţii unor substanţe organice de a forma clatraţi, cercetînd în acest scop comportarea alcoolilor inferiori, de la metilic la pentilic, inclusiv izomerii lor. Pentru a investiga hidratarea clatratică a alcoolilor, ei s-au folosit de formarea de „hidraţi micşti" a alcoolilor cu o substanţă de referinţă, ca de exemplu tetrahidrofuran. Ei au constatat că: alcoolul metilic formează hidraţi cu structura I şi structura II; alcoolul etilic formează hidraţi cu structura II; alcoolii C-3 formează hidraţi cu structura II, cu un punct de congruenţă relativ ridicat; alcoolii C-4 şi C-5 nu formează hidraţi cu structura II, cu excepţia alcoolului *terţ*-butilic. Aceasta arată că mărimea sau forma are un rol important la formarea de hidraţi ai alcoolilor cu structura de hidrat de gaz.

NAKAYAMA, H. şi HASHIMOTO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 9, sept. 1980, p. 2427—2433.

E.B.

Comportarea la relaxare a poliizobutenei. Mişcările de rotaţie ale radicalilor liberi nitroxidici stabili în poliizobutenă sînt strîns legate de mişcările segmentelor matricii polimerului. Cuplarea intermoleculară a mişcărilor radicalilor cu cele ale lanţurilor de polimer se accentuează cu mărirea masei moleculare a probelor. Frecvenţele de rotaţie ale radicalilor se apropie rapid de frecvenţele de tranziţie ale matricei de poliizobutenă, în domeniul de frecvenţe mari studiat ($f = 10^7 - 10^9$Hz). În anumite intervale de temperatură mişcarea de rotaţie a radicalilor nitroxidici liberi sau legaţi covalent în matricile polimerilor, respectă ecuaţia lui Arrhenius $\tau_R = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, în care τ_R este timpul de corelare de rotaţie, τ_0 factor preexponenţial şi E_a energia de activare aparentă. În practică τ_R poate fi calculat din spectrele de rezonanţă electronică de spin ale radicalilor.

TÖRMÄLÄ, P., Finn. Chem. Lett., nr. 5, 1980 p. 157—160.

I.B.

Termodinamica schimbului cationic în arsenatul de tantal. Caracteristicile schimbului ionic ale arsenatului de tantal prezintă un mare interes practic, datorită posibilităţilor de utilizare a acestui material ca schimbător cationic pentru separarea metalelor pămînturilor rare. A fost studiat echilibrul schimbului ionic al ionilor Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, La^{3+}şi Th^{4+} cu hidrogenul din arsenatul de tantal, la o putere ionică constantă de 0,1 n, în reacţia: $nRH + M^n \rightleftarrows R_n M + nH^+$. Coeficienţii de activitate a fazei solide şi modificările energiei libere au fost evaluate din izotermele de schimb ionic, determinate experimental la temperaturi cuprinse între 20 şi 50°C. Au fost calculate entalpiile de reacţie şi valorile corespunzătoare ale entropiei. S-a constatat că funcţiile termodinamice ale diferiţilor cationi depind în mare măsură de gradul lor de hidratare.

RAWAT, J. P. şi THIND, P. S., J. Indian Chem. Soc., 57, nr. 8, aug. 1980, p. 819—822.

I.B.

Termodinamica procesului de pirohidroliză a fluorurilor anorganice. Fluorurile anorganice, avînd o largă utilizare practică, se obţin şi se utilizează în mod obişnuit fie în atmosferă de aer umed, fie în vapori de apă supraîncălziţi, condiţii în care intervin reacţii de pirohidroliză a

fluorurilor respective. În vederea cunoaşterii mai aprofundate a proceselor arătate, s-au generalizat date publicate în literatură cu privire la piroliza fluorurilor şi s-au calculat valorile funcţiilor termodinamice în condiţii standard şi valorile constantelor de echilibru la tempetaturi cuprinse între 298 şi 1400° K. S-a stabilit că variaţia energiei Gibbs în cazul reacţiilor de piroliză a fluorurilor anorganice depinde de poziţia elementului combinat cu fluorul în tabloul periodic. Valorile determinate sînt date într-un tabel.

TESLENKO, V. V., RAKOV, E. G., DEMIDOV, V. P. şi HARITONOV, V. P. J. Neorg. Him., **25**, nr. 12, dec. 1980, p. 3188—3192.

Proprietăţile termodinamice ale sistemelor binare şi ternare. Presiunile de vapori şi căldurile de amestecare ale sistemelor trietilamină — mezitilen. Presiunile de vapori ale sistemelor de trietilamină — mezitilen au fost determinate anterior la 293,15, 303,15, şi 313,15°K. De asemenea, cu ajutorul relaţiei Duhem-Margules, au fost calculaţi coeficienţii de activitate şi energiile de exces Gibbs ale acestor amestecuri. Scopul acestei lucrări a fost determinarea altor proprietăţi termodinamice ale sistemelor binare şi ternare de dimetilsulfoxid (DMSO), trietilamină şi mezitilen, precum şi evaluarea parametrilor ecuaţiilor van Laar, Wilson şi NRTL, necesare deducerii comportării termodinamice a acestor amestecuri.

KOKKONEN, P., Finn. Chem. Let., nr. 5, 1980, p. 129—143.

I.B.

Formarea de microemulsii în unii extractanţi şi efectele lor asupra mecanismului de extracţie. Studiind unii extractanţi, cum este cel din acid naftenic-alcool octilic sec.-kerosină, autorii au sugerat şi au demonstrat, că saponificarea unor extractanţi tipici (de exemplu acid carboxilic, D2EHPA etc.) este un proces de formare de microemulsii apă/ulei, iar extracţia ionilor de pămînturi rare sau de metale bivalente cu extractantul specific este un proces de distrugere a microemulsiei. În modul acesta se reliefează rolul apei în procesul de extracţie şi se încearcă o nouă abordare a studiului mecanismului de extracţie. Se menţionează unele aspecte discutabile ale metodei şi concluziilor din studiul mecanismului de extracţie, cît şi ale compoziţiei moleculelor de pămînturi rare extrase cu acid naftenic, în sensul dat în literatura recentă.

JINGUANG, WU., HONGCHENG, G., DIAN, CH., TIANZHU, J., SHENGCHONG, LI şi GUANGXIAN, Xu., Scientia Sinica, (China), **23**, nr. 12, dec. 1980, p. 1533—1544.

A.W.

Precipitarea şi microflotaţia albuminei de ou şi hemoglobinei în prezenţa clorurii de dioctadecilmetilamoniu. Deoarece proteinele, ca albumina de ou şi hemoglobina, sînt componentele majore în apele industriale din industrii alimentare şi înrudite, îndepărtarea sau recuperarea lor prezintă interes. Solubilitatea proteinelor în apă poate fi redusă de către unii reactivi care formează cu proteinele complecşi mai puţin solubili. Autorii au folosit în acest scop clorura de dioctadecildimetilamoniu (CDOA) pentru precipitarea şi microflotaţia albuminei de ou şi hemoglobinei urmărind procesul în funcţie de *p*H-ul mediului. Ei au constatat că o separare prin precipitare devine eficientă după 24 de ore la un *p*H mai mare de 5,0 în cazul albuminei şi mai mare de 6,3 în cazul hemoglobinei. Microflotarea se face în 5 min. La adăugare de CDOA, în concentraţie de 0,02% greutate se necesită un *p*H de 6—8%; în cazul hemoglobinei, la o concentraţie optimă de 0,015% CDOA, *p*H-un necesar este 6,5—8. Ambele proteine pot fi floculate şi la un *p*H mai mare, prin aceasta CDOA diferind de detergenţii cationici obişnuiţi. În loc de a forma micele, moleculele ei lungi se agregheză în structuri cu multe straturi devenind astfel un util agent de flotaţie pentru proteine şi favorizînd floabilitatea lor de către microbule.

NAKAYAMA, H., ITOH, K., SHINODA, K. şi MATIJEVIĆ, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 9, sept. 1980, p. 2493—2498.

E.R.

Fenomene de nucleaţie heterogenă şi aplicaţiile lor la obţinerea polimerilor. Fenomenele de nucleaţie au deosebită importanţă în tehnologia polimerilor. Adăugarea unor cantităţi mici de agenţi de nucleaţie poate cauza tranziţii de faze în polimeri amorfi şi poate scădea durata de semicristălizare a acestora din topitură. În general, din cauza nucleaţiei, morfologia polimerilor se modifică substanţial. Astfel, dimensiunile sferulitelor devin mai mici în comparaţie cu polimerii nenucleaţi. Autorii au studiat influenţa unor agenţi de nucleaţie asupra cristalizării polimerilor: poliamida 6, poliamida 66 şi politereftalatul de butenă. Granulaţia sferolitică fină obţinută la o cristalizare lentă din topitură găseşte corespondenţa la reducerea dispersiei la valori de energie de spargere la încărcarea maximă.

GURATO, G. şi ZANNETTI, R., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 10, oct. 1980, p. 743—751.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea metalelor platinice prin extracţie şi absorbţie atomică. S-a pus la punct o nouă metodă de determinare a metalelor platinice (Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Os) din soluţii de diferite compoziţii. Metalele nobile, aflate în concentraţie totală de 10^{-7}—10^{-3} s-au extras cu acid di-(2-etilhexil)-ditiofosforic din soluţie de acid clorhidric, sulfuric sau fosforic. Extractele s-au analizat apoi prin absorbţie atomică, pentru fiecare dintre elementele platinice componente ale amestecului fiind cunoscută lungimea de undă de absorbţie caracteristică. Eroarea standard relativă a determinărilor, pentru fiecare metal în parte, aflat la o concentraţie de ordinul a 10^{-9} mol/l, nu depăşeşte 0,24.

BORŞCI, N. A., ZOLOTOV, I. A., KOLONINA, L. N., PETRUHIN, O. M., ŞEVCENKO, V. N. şi ŞIRIAEVA, O. A., J. Analit. Him., 35, nr. 12, dec. 1980, p. 2369—2373.

G.G.

Formarea complecşilor fluorexonei şi a unor antibiotice cu ionii elementelor pămînturilor rare. Folosind metoda determinărilor fluorimetrice, s-a cercetat procesul de complexare dintre ionii pămînturilor rare (TR) şi fluorexonă (FL) în soluţii apoase şi, de asemenea, formarea complecşilor unor antibiotice aminoglicozidice cu TR şi FL. S-au determinat condiţiile de formare (*p*H-ul de lucru, raporturi molare) ale complecşilor şi valorile constantelor de stabilitate ale acestora. A fost elaborată o nouă metodă de analiză a antibioticelor aminoglicozidice (monomicină, canamicină, streptomicină şi hentamicină) în materiale biologice.

ALÎKOV, N. M., J. Analit. Him., 35, nr. 12, dec. 1980, p. 2306—2312.

G.G.

Utilizarea radioactivităţii naturale pentru determinarea analitică a fosforului din fosforite, apatite şi superfosfaţi. A fost pusă la punct o nouă metodă radiometrică rapidă pentru dozarea fosforului în minereuri fosfatice şi în îngrăşămintele chimice fosfatice. Metoda se bazează pe prezenţa în materialele arătate a uraniului şi a compuşilor rezultaţi din dezintegrarea radioactivă spontană a acestuia. S-a stabilit că în minereuri conţinutul de uraniu este de 0,01—0,02%, fiind proporţional cu conţinutul de fosfor. Se propune utilizarea metodei analitice elaborate pentru automatizarea controlului producţiei în industria îngrăşămintelor fosfatice.

MAGAS, S., KASPRZAK, K. şi GÓRSKI, Z., Przem. Chem., **59**, nr. 10, oct. 1980, p. 569—571.

G.G.

Determinarea fotometrică a conţinutului total de alchine în aer. Determinarea alchinelor în atmosferă este importantă mai ales la obţinerea oxigenului şi azotului prin distilare la temperatură scăzută. Dar determinarea alchinelor reprezintă o problemă analitică dificilă din lipsa de reactivi specifici pentru toţi omologii. În articol se descrie o metodă de determinare a conţinutului total de alchine din aer, într-un domeniu de concentraţii de 0,015—3,000 mg C/m³. Ea constă în concentrarea conţinutului de alchine prin absorbţie

în apă, hidratarea în prezență de Hg $HSO_4-H_2SO_4$, îndepărtarea Hg^{2+} din soluție sub formă de $HgCl_2$ nedisociat și reacția dintre compuși carbonilici formați și 2,4 — dinitrofenilhidrazină. Rezultă hidrazone colorate care se pot determina spectrofotometric. Metoda este relativ rapidă. Devierea standard este 0,04 μg acetilenă.

BELTSCHEWA, R. și PANKOVA, M., Chem. Tech. (Leipzig), **32**, nr. 10, oct. 1980, p. 533—534.

E.B.

Determinarea lipazei pancreatice cu triacetină. Determinarea lipazei pancreatice se face de obicei după metodele lui Willstätter și FIP. Ambele metode necesită ca substrat ulei de măsline care, prin adaos de apă și alte substanțe, este trecut într-o emulsie stabilă. S-a constatat, însă, că la introducere de ulei de măsline ca substrat, unitățile de lipază/g scad în aparență cu creșterea greutății substanței de analizat. Ca urmare s-a încercat să se înlocuiască sistemul de două faze ulei/apă printr-o soluție adevărată de substrat, realizînd astfel o independență a determinării lipazei de acțiunea interfacială. Aceasta s-a obținut cu rezultate bune folosind ca substrat triacetatul de glicerină (triacetină) care este solubil în apă. La un pH = 7,4 și folosind un tampon de fosfat în glicerină nu s-a constatat o hidroliză alcalină a soluției de triacetină la 37°C. Un avantaj al glicerinei este faptul că nu are acțiune inhibitoare asupra lipazei. Rezultatele analizelor au arătat o relație liniară între cantitățile de pancreatină analizate și unitățile de lipază.

GROEBEL, A., Pharm. Ind., **42**, nr. 11, noiem. 1980, p. 1134—1136.

E.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza și descompunerea tetrafosfatului de calciu. Ionii tetrafosfat se obțin prin hidroliza ciclotetrafosfatului în soluție apoasă de hidroxid de sodiu, dar ei nu au fost izolați și ca atare studiați bine. În articol, autorii studiază sinteza tetrafosfatului de calciu și unele proprietăți ale fosfaților. Pentru aceasta ei au hidrolizat ciclotetrafosfat într-o soluție de hidroxid de sodiu, au neutralizat soluția de fosfat cu o soluție de acid clorhidric, după care au adăugat o soluție de clorură de calciu. Tetrafosfatul obținut este o substanță amorfă care conține 20—30% apă și se descompune gradat la temperatura camerei în fosfați cu catene mai scurte. Din curbele de analiză termogravimetrică și termodiferențială se observă o pierdere rapidă de greutate sub 150°C. Prin încălzire la 300°C rezultă un amestec de tri-, piro- și ortofosfați, în care predomină ortofosfații. Hidroliza tetrafosfatului urmează o cinetică de ordinul unu în raport cu concentrația tetrafosfatului la pH = 3,5 și 70°C, energia de activare fiind 105 $kJ.mol^{-1}$.

WATANABE, M., SUZUMORI, H., MAEDA, M. și YAMADA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 9, sept. 1980, p. 2663—2665.

E.B.

Complecși cu liganzi micși ai cobaltului (III) cu 1-(2-piridilazo)-p-naftol (PANT) și dietilentriamină (dien) sau trietilentetramină (trien). În prezentul studiu au fost sintetizați complecși cu liganzi micși ai cobaltului (III) cu PAN și un ligand terdentat dien sau un ligand qudridentat trien, anume $[Co^{III}$ (pan) (dien) $(ClO_4)_2]$. EtOH și $[Co^{III}$ (pan) (trien)$](ClO_4)$. $NaClO_4$. Comparîndu-se spectrele de absorbție în vizibil și ^{1}H-r.m.n ale complecșilor cu cele ale PAN și $[Co_2$ $(pan)_2]Cl$ s-a putut constata o sensibilă deplasare în semnalul ^{1}H-r.m.n. pentru protonul H_{10} din complecșii de cobalt, atribuită formării inelului chelatic. Se discută posibilitatea coordinării PAN ca un terdentat ligand în complecși.

MOCHIZUKI, K. și FUJIMOTO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 9 sept. 1980, p. 2531—2534.

E.B.

Influența exercitată de tratamentul hidrotermal al hidroxidului de aluminiu asupra structurii oxidului de aluminiu. Oxidul de aluminiu activ (poros) se utilizează larg în diferite procese catalitice și de absorbție. Legat de aceasta, prezintă o deosebită importanță practică găsirea unor metode de reglare a structurii poroase a Al_2O_3. Autorii au obținut precipitate gelatinoase, cu structură controlată, de $Al(OH)_3$, prin hidroliza soluțiilor de $Al(NO_3)_3$ cu soluție 20% NH_3. Precipitatele obținute s-au tratat în autoclave, la temperaturi de 100—400°C, s-au uscat și s-au calcinat timp de patru ore la 450°C. Variind condițiile de precipitare, s-au obținut final mostre de γ-Al_2O_3 cu o suprafață specifică de 70—370 m^2/g, diametrul porilor de 48—423 Å și un volum în vrac de 0,42—0,93 cm^3/g.

CERTOV, V. M., ZELENȚEV, V. I. și ȚÎRINA, V. V., Ucr. Him. J., **46**, nr. 12, dec. 1980, p. 1272—1274.

G.G.

Studiul stabilității termice a produselor de amonoliză ale tetraclorurii de titan. Unul dintre procedeele de obținere ale azoturii de titan se bazează pe descompunerea termică a amidoderivaților titanului, rezultați din procesul de amonoliză a $TiCl_4$ la temperaturi joase. În decursul procesului de amonoliză a $TiCl_4$ cu NH_3 lichid se formează $Ti(NH_3)_2Cl$ iar în cazul reacției dintre $TiCl_4$ și NH_3 gazos rezultă $TiCl_4 \cdot NH_3$. Autorii au sintetizat produsele amintite și au cercetat descompunerea lor termică prin metode termogravimetrice, la temperaturi pînă la 800°C. Trecînd printr-o serie de faze intermediare, se ajunge la cloronazotura de titan, care la temperaturi de 580—740°C se descompune, cu formarea azoturii de titan:

$$4TiNCl \longrightarrow 3TiN + TiCl_4 + 1/2N_2$$

VOROBIEV, N. I., MEDVEDEV, D. I., GOLIȚKI, N. V. și DIMITRIEV, I. M., Ucr. Him. J., **46**, nr. 12, dec. 1980, p. 1282—1285.

G.G.

Extracția argintului din soluții amoniacale cu ajutorul dipirazonilhexilmetanului. S-a cercetat extracția argintului, aflat în soluții în concentrații de ordinul a 0,01 g-ion/l, cu o soluție 0,1 molară de dipirazonilhexilmetan (DPHM) în solvenți organici ($C_2H_4Cl_2$; $CHCl_4$; CCl_4; C_6H_6 ș. a.). S-au stabilit condițiile optime ale procesului în funcție de: pH-ul soluției; natura solventului organic; concentrația DPHM; conținutul în săruri al soluției analizate. S-a stabilit că argintul din soluții amoniacale trece în faza organică sub forma unor complecși chelatici, lipsiți de molecule de amoniac.

DEGTEV, M. I., JIVOPISTEV, V. P. și SAVRASOVA, V. S. J. Neorg. Him., **25**, nr. 12, dec. 1980, p. 3352—3354.

SUBSTANȚE PURE

Studiul condițiilor de obținere a di- și tetraiodurilor de germaniu. S-au cercetat condițiile de sinteză directă din elemente în vid a di- și tetraiodurilor de germaniu de înaltă puritate. Sinteza s-a efectuat în fiole vidate, închise prin sudare, cu diametrul de 14 mm și lungimea de 220 mm, la o presiune reziduală de $1{,}33 \cdot 10^{-3}$—$1{,}33 \cdot 10^{-1}$ Pa. Di- și tetraiodurile obținute s-au analizat chimic, roentgenografic și spectral. S-a stabilit că prin metoda folosită se pot obține compuși cu o puritate deosebit de ridicată.

OIKOVA, T. G. și GOSPODINOV, G. G., Izv. Visșih Ucebn. Zavad. Him. Him. Tehnol. **23**, nr. 11, nov. 1980, p. 1331—1333.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Producerea furanului prin oxidarea în fază de vapori a crotonaldehidei folosind heteropolicompuși drept catalizatori. Faptul că recent unii heteropolicompuși sînt eficace la formarea furanului din butadienă a sugerat ideea că ei trebuie să fie adecvați și la oxidarea crotonaldehidei la furan. Autorii au efectuat oxidarea în fază de vapori a crotonaldehidei folosind drept catalizator sarea de cesiu a acidului 12-fosfomolibdenic, care este mai activ decît acidul. (Raport atomic Cs/Mo = 1/12). Randamentul în furan este afectat de doi factori: reactivitatea relativă a furanului la crotonaldehidă și afinitatea catalizatorului pentru furan. Randamentul atinge un maxim la 90—95% conversie de crotonaldehidă, catalizatorul fiind sensibil mai activ pentru oxidarea crotonaldehidei decît pentru furan. Aceasta indică că viteza de reacție crește sensibil cu creșterea concentrației de abur dar este independentă de concentrația în crotonaldehidă și în oxigen.

AI, M., TSAI, T și OZAKI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 9, sept. 1980, p. 2647—2650.

E.B

Studiul fluoresceinei ca ligand. Kopp şi colab. au indicat că molecula fluoresceinei are o structură *p*-chinoidă. Ulterior Orndroff a arătat că fluoresceina există în două forme izomerice de culoare roşie şi galbenă. Prima formă are o structură *p*-chinoidă, iar cealaltă o formă lactoidă. Autorii au studiat fluoresceina din două puncte de vedere: studiul ei ca ligand pentru complecşi şi aducţi şi determinarea puterii ei de oscilaţie în diferite medii. Pentru aceasta s-au folosit date spectrale în medii de *p*H diferit.

BHOBE, R. A. şi PARDESHI, L., J. Indian Chem. Soc., 57 nr. 8, aug. 1980, p. 775—778.

I.B.

As-triazine condensate, 7. Metodă simplificată pentru sinteza derivaţiilor de benzo-as-triazină. Pentru sinteza clasică Arndt-Rosenau a 3-mercapto-benzo-as-triazinelor a fost elaborată o metodă simplificată, cu ajutorul căreia se pot obţine din derivaţi *o*-nitroanilinici, în numai două trepte cu randamente bune, diverşi derivaţi substituiţi 3-mercapto-, respectiv 3-metiltio-. Se descrie prepararea a aproximativ 40 noi derivaţi benzo-as-triazinici prin alchilarea grupei mercapto, şi prin substituţia nucleofilă a grupei metiltio. La închiderea de ciclu pornind de la *o*-nitroanilină substituită la Cl din poziţia 5, s-a constatat o anomalie, care a fost interpretată prin efectul labilizant exercitat de grupa nitro asupra atomului de halogen din poziţia para.

MESSMER, A., HAJÓS, GY., BENKÓ, P. şi PALLOS, L., Magy. Kém. Folyóirat, **86**, nr. 10, oct. 1980, p. 466—470.

A.W.

Reacţiile carbometoxi-metilen-trifenilarsoranului şi ale benzoilmetilen-trifenilarsoranului cu cetone α, β -nesaturate. Reacţiile carbometoxi-metilen-trifenilarsoranului şi ale benzoil-metilen-trifenilarsoranului cu cetone α, β-nesaturate dau ciclopropanii substituiţi corespunzători sau produse similare celor dintr-o reacţie Wittig normală, în funcţie de grupele adiacente grupei carbonil. Cînd grupei carbonil îi este adiacentă o grupă fenilică voluminoasă, steric împiedicată, arsenilidele se adiţionează la legătura dublă, rezultînd ciclopropanii substituiţi. Însă, în lipsa unei grupe voluminoase, arsenilidele reacţionează cu grupa carbonil, dînd alchene substituite. Configuraţiile diverşilor derivaţi ciclopropanici au fost confirmate prin 1H-r.m.n 1. Pe baza analizei conformaţionale, s-a postulat mecanismul de reacţie.

YAOZENG, H., YANCHANG, SH., YUANKANG, X. şi JINGJI, MA., Scientia Sinica (China), 23, nr. 11, noiem. 1980, p. 1396—1404.

A.W.

Substanţe conţinute în plante şi avînd acţiune regulatoare de creştere. În această lucrare de sinteză se prezintă unele substanţe conţinute în plantele superioare, substanţe care au fost izolate şi a căror constituţie a fost elucidată în anii din urmă; aplicate în concentraţii mici, exogen, ele prezintă o acţiune de stimulare sau de inhibare a creşterii plantelor. Clasificarea acestor substanţe biologic active s-a făcut aici, în principiu, după criterii chimic-structurale. Nu sînt trataţi fitohormonii, aceştia constituind obiectul altor recenzii moderne. În privinţa detaliilor de izolare, clarificare a structurii şi biotestare, se fac trimiteri la lucrări originale. Schema de prezentare este următoarea: compuşi alifatici (acizi graşi şi esteri de acizi graşi, brasine, triacontanol, acid cucurbinic), compuşi fenolici (acizi fenol-carboxilici, alcool dihidroconiferilic, lignane, grandinol, acid eucominic şi hidroxi-eucominic, batatazine, psilotina), cumarine (cumarine simple, furanocumarine) aminoacizi, terpene (sesvviterpene, diterpene, lactone terpenoide) steroide (hormoni steroidici şi fitosterine, brasinolide) şi compuşi heterociclici (cu N, cu S şi inhibtorii din eucalipt). În final se face precizarea că activitatea manifestată de substanţele menţionate în bioteste mai urmează să fie verificată şi în vivo. 216 referate bibliografice.

GROSS, D., Z. Chem., 200, nr. 11, noiemb. 1980, p. 397—406.

A.W.

Insuline noi cu catene parţiale simplificate secvenţial prin sinteză totală. În compuşii I—X molecula de insulină a putut fi examinată mai de aproape, prin înlocuirea sistematică a unor anumite fragmente parţiale după principiul cuburilor de construcţie, în privinţa acelor elemente structurale ale ei, care-i determină activitatea. Insulinele hibridizate I—V întregesc înainte de toate cunoştinţele de pînă acum asupra unor posibilităţi de scurtare şi de substituţie, care micşorează puţin activitatea, în domeniul catenei B, oferind astfel date importante pentru dezvoltarea sistematică a unor acţiuni secundare ale insulinei. cum este de exemplu, efectul de acumulare. În seria VI—X s-a reuşit, pornind de la concepţii fundamentate, să se obţină modele de insulină sintetice, mult simplificate, dar în acelaşi timp biologic active, avînd o structură primară corespunzătoare regiunii ce leagă receptorii. În modul acesta este posibil să se ofere puncte de reper pentru elaborarea unor noi peptid antidiabetice realizabile prin sinteze abordabile.

LOSSE, G., STANGE, H., NAUMANN, W. şi SCHWENZER, B., Z. Chem., 20, nr. 12, dec. 1980, p. 429—433.

A.W.

Chimia esterului fenoxiacetic al oxialchilteofilinelor şi 1-(teofilin-7-il)-etil-2-[2-(p-clorfenoxi)-2-metilpropionat] (etofilinoclofibrat), un nou antilipemic. Acidul 2-(*p*-clorfenoxi)-2-metilpropionic (acidul clorfibrinic) şi esterul său etilic (clofibrat) sînt cunoscute antilipemice din clasa acizilor fenoxi-acetici substituiţi. În cadrul programului de cercetări de medicamente antilipemice, autorii au cercetat sinteza unor noi derivaţi ai acizilor fenoxiacetici prin esterificare, amidare, formare de săruri cu amine corespunzătoare şi reacţii de închidere de cicluri prin grupa carboxil. Acizii fenoxiacetici au fost obţinuţi din fenoli corespunzători prin reacţii cu acizi α-halogeno-acetici-, în condiţii bazice. Se descrie sinteza şi proprietăţile medicamentului 1-(teofilin-7-il)-etil-2-[2-(p-clorfenoxi)-metilpropionat](ML 1024, etofilinclofibrat, duolip).

METZ, G. şi SPECKER, M., Arzneim. Forsch./Drug Res., **30(II)**, nr. 11 b, 1980, p. 2014—2019.

E.B.

Derivaţi ai adamantanului cu interes biologic. Sinteza şi activitatea antivirală a unor derivaţi de 2-(1-adamantil) imidazoli. Recent s-a raportat activitatea antivirală a diferiţilor derivaţi de adamantan în care atomul de azot crucial este inclus într-un sistem heterociclic. Autorii au îndreptat atenţia lor spre introducerea părţii adamantilice în nuclee de imidazol şi benzimidazol atractive pentru natura lor bifuncţională. În articol sînt descrise metodele de sinteză pentru 2-(1-adamantil) imidazol, N-metil-2(1-adamantil) imidazol şi 2-(1-adamantil) benzimidazol, prin substituţia homolitică a radicalului adamantil la atomul C-2 din heterociclii. La cercetarea activităţii antivirale, s-a constatat că primii doi compuşi sînt activi, pe cînd al treilea este inactiv.

PELLICCIARI, R., FIORETTI, M. C., COGOLLI, P. şi TIECCO, M. Arzneim.-Forsch./Drug Res., 30(II), nr. 12, dec. 1980, p. 2103—2105.

E.B.

INGINERIA CHIMICĂ

Traiectoria unor particule solide la peretele unei coloane de fluidizare: comparaţie cu un model teoretic simplu. Este foarte util să se înţeleagă influenţa caracteristicilor materialelor şi condiţiile de fluidizare, asupra parametrilor, cum ar fi timpul de şedere şi distribuţia vîrstei, la caracterizarea mişcării unor particule solide la peretele unei coloane de fluidizare indusă de bule de gaz. Autorii descriu două modele teoretice simple pentru comportarea dinamicii fluidelor a unor asemenea particule solide în jurul unei bule de gaz dintr-un pat fluidizat. Aceste modele diferă între ele prin faptul că unul consideră înălţimea patului infinită, iar celălalt ţine seamă de înălţimea adevărată a patului şi de punctul de injectare a bulei de gaz. Ambele modele consideră că particulele solide au comportare de fluid ideal. Această consideraţie permite să nu se ţină seamă de forţe fracţionale între particule şi între particule şi perete, precum şi de alte proprietăţi ale solidului. Modelul care ţinea seama de înălţimea patului şi de

punctul de injectare a bulei de gaz are avantajul că poate prezice comportarea experimentală observată de particulele solide la peretele unei coloane de fluidizare.

D'ANTONIA, R. şi VOLPICELLI, G., Ing. Chim. Ital., nr. 9—10, sept.-oct. 1980, p. 81—88.

E.B.

Difuziunea mai multor componente în sisteme discontinui. În literatură sînt indicate pentru difuziunea mai multor componente în sisteme discontinue cîteva soluţii ale relaţiei Stefan-Maxwell. În studiul lui, autorul a cercetat, pentru completarea teoriei difuziunii, cazul cînd două din componentele unui amestec de N componente sînt capabile să difuzeze. Restul de N-2 componente, care nu sînt în stare să difuzeze, sînt considerate gaz inert sau, din cauza inerţiei lor, au viteze de difuziune neglijabile. Curentul de difuziune molară pentru componentele difuzabile poate fi exprimat în formă binară, dar cu coeficienţi de difuziune dependenţi de concentraţie.

TELLI, Z. K., Chem. Tech. (Leipzig), **32**, nr. 10. oct. 1980, p. 527—528.

E.B.

Calculul duratei de răcire în cristalizatoarele discontinui. Pe baza bilanţului complex de materiale şi termic al procesului de cristalizare discontinuă, au fost deduse ecuaţiile generale de bilanţ ale cristalizării. Ecuaţiile au fost aplicate pentru cazul concret al procesului de cristalizare discontinuă din soluţii al sulfatului de zinc heptahidrat şi au permis determinarea duratei optime de menţinere în cristalizator a materialului supus cristalizării. Metoda propusă se pretează la generalizare.

VEVERKA, F., Chem. Prům., 30/55, nr. 11, noiem. 1981, p. 573—574.

G.G.

Importanţa cromatografiei de gaze creşte prin noi dezvoltări de procedee. Cromatografia gaz-lichid, ca procedeu de purificare industrial, poate intra de acum în practică, dat fiind că, au fost construite şi date în exploatare coloane cu o eficacitate corespunzătoare unui număr de 800—1000 talere teoretice, cu o înălţime de 1,5 m şi cu un diametru interior de pînă la 400 mm, avînd o capacitate anuală cuprinsă între 20 şi 200 t. Rezultatele experienţelor sînt sprijinite de intense cercetări teoretice, ceea ce permite o optimizare. Domeniile de utilizare au fost lărgite, pentru a include materii prime cu punctul de fierbere ridicat şi chiar sensibile termic. Tehnica acestei cromatografii este suficient de evoluată, pentru a putea servi la obţinerea industrială a unor compuşi puri sau la îndepărtarea selectivă a unei impurităţi. Acest procedeu poate concura astăzi, în cazuri dificile, cu distilarea fracţionată în vid şi cu anumite metode ale purificării chimice. Cromatografia face parte din acele procedee industriale care pot fi utilizate pentru procese de purificare complicate. Este de aşteptat ca aplicarea ei să ducă la o reducere a cheltuielilor de prelucrare a produselor chimice speciale, precum şi la o simplificare a fazelor de prelucrare şi la producerea de compuşi noi.

POINTET, M., ROZ, B., GUICHON, G. şi CHAPELET LETOURNEUX, G. Chem. Ind. 103, (XXXII) nr. 10, (oct. 1980, p. 690—694.

A.W.

Pompare parametrică cu schimb ionic. Articolul tratează procedeele de pompare parametrică cu schimb de ioni, reliefînd în special operaţiile de schimb ionic termic. Datele de literatură sînt completate cu rezultate proprii, obţinute într-o instalaţie experimentală discontinuă, de schimb ionic termic, utilizînd un sistem de schimb cationic KCl, HCl şi Varion-KSM. Sub aspectul transferului termic, aparatul poate fi încadrat în categoria de transfer termic prin mantaua aparatului şi ciclic din afara sistemului. Autorii au elaborat modelul matematic al operaţiei ciclice amintite şi au efectuat calcule de proces pe baza modelului matematic, utilizînd un program întocmit pentru calculatorul digital ODRA-1204.

SZÁNYA, T., ARÁNYI, L., SZOLCSÁNYI, P. şi CSÖRGE, T., Magy. Kém. Lapja, 35, nr. 10, 1980 p. 526—532.

A.W.

Optimizarea reactoarelor catalitice cu catalizatori ce se dezactivează în decursul procesului. Principalele cauze care pot provoca dezactivarea catalizatorilor sînt: otrăvirea cu otrăvuri specifice; dezactivarea prin reacţie cu compuşii formaţi în proces; dezactivarea datorită modificărilor structurale ale catalizatorilor.

Se analizează posibilitatea modelării matematice a proceselor de dezactivare şi se arată care sînt datele experimentale necesare pentru descrierea matematică a procesului. Se prezintă modul de calcul aplicat pentru optimizarea funcţionării unui reactor, utilizat pentru reducerea nitrobenzenului, proces în timpul căruia are loc o scădere treptată a activităţii catalizatorului.

PEXIDR, V., Chem. Prům., 30/55, nr. 11, noiem. 1980, p. 561—566.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Tendinţe noi în industria conpuşilor cromului. Se prezintă tehnologiile moderne utilizate pentru producerea bicromatului de sodiu, precum şi posibilităţile de utilizare ale nămolului deşeu rezultat din producţia bicromatului. În ultimii ani, pe plan mondial, se constată o creştere a interesului pentru aplicarea tehnologiilor umede de producere a bicromatului de sodiu, caracterizate printr-o poluare mai redusă a mediului şi adecvate pentru valorificarea minereurilor mai sărace. În ceea ce priveşte posibilităţile de valorificare ale nămolurilor-deşeu, principalele căi de utilizare constau în folosirea acestora drept adaos în industria materialelor de construcţii şi a unor refractare.

KOWALSKI, Z., Chemik (R.P.P.), 33, nr. 11, noiem. 1980, p. 327—330.

Concreşterea cristalelor sulfatului de calciu semihidrat în procesul de obţinere a acidului fosforic de extracţie. Se apreciază că aplicarea procedeului semihidrat de obţinere a acidului fosforic de extracţie reprezintă în prezent calea de perspectivă în industria îngrăşămintelor chimice, deoarece permite producerea unui acid mai concentrat decît în procedeul dihidrat şi asigură o mărire a productivităţii datorită creşterii vitezei procesului de descompunere. S-a studiat mecanismul procesului de concreştere a cristalelor de $CaSO_4.0{,}5\ H_2O$ în decursul cristalizării acestuia şi s-a stabilit că procesul de mărire al agregatelor cristaline constă din două faze: 1) apropierea cristalelor mici de suprafaţa agregatelor deja formate; 2) concreşterea propriu-zisă.

THAI-BA-KAY şi TOROCEŞNIKOV, N. S., Izv. Vissih Ucebn. Zavad. Him. i Hm. Tehnol., 23, nr. 11, noiem. 1980, p. 1398—1400.

G.G.

Cercetări privind obţinerea îngrăşămintelor de tipul PK din superfosfat şi săruri de potasiu. Se prezintă rezultatele încercărilor asupra stabilităţii mostrelor de îngrăşăminte de tipul PK obţinute la scara de laborator din superfosfat îmbogăţit (cu 30% P_2O_5) şi KCl (cu 60% K_2O). S-a stabilit necesitatea introducerii în probe a unui agent de neutralizare, necesar pentru legarea acidului fosforic liber şi pentru mărirea rezistenţei mecanice a probelor. Drept agent de neutralizare s-a folosit dolomită măcinată, cu un conţinut de 36,6% CaO şi 17,4% MgO. Rezultate optime s-au obţinut folosind superfosfat uscat în prealabil, pentru a se putea obţine îngrăşăminte de tip PK granulate, cu o umiditate de 1,3—2,2%.

TRELA, M. şi NOWAK, R., Przem. Chem., 59, nr. 10, oct. 1980, p. 559—562.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Acid formic. În prezent acidul formic se produce în S.U.A. ca produs secundar al oxidării în fază lichidă a *n*-butanului pentru obţinerea acidului acetic. Capacitatea actuală este de circa 35 mii de t/an, cu un consum de 30 mii t/an, care va creşte în 1983 la 38 mii de t/an. Capacitatea instalaţiilor de oxidare a *n*-butanului va rămîne practic aceeaşi, întrucît se pare că acidul acetic poate fi obţinut mai uşor prin carbonilarea metanolului. De aceea trebuie prevă-

zute instalaţii noi de obţinere a acidului formic. Autorii prezintă o comparaţie tehnico-economică a diferitelor procedee de fabricare a acidului formic pe baza analizei mecanismului şi a cineticii diferitelor reacţii. Sînt luate în considerare procedee ca hidroliza formiatului de metil obţinut prin carbonilarea metanolului, hidroliza formamidei rezultate din reacţia formiatului de metil cu amoniac sau din reacţia directă a amoniacului cu oxid de carbon, tratarea cu acizi minerali a formiatului de sodiu format din reacţia NaOH cu CO şi altele. Sînt prezentate proprietăţile fizico-chimice şi principalele direcţii de folosire a acidului formic şi ale derivaţiilor săi.

AGUILO, A. şi HORLENKO, T., Hydroc. Process., **59**, nr. 11, noiem. 1980, p. 120—130.

I.B.

Aromatice din cauciucuri uzate. Datorită numărului crescînd de cauciucuri uzate şi de deşeuri de plastic, care crează mari probleme, continuă cercetările pentru transformarea lor în noi surse de hidrocarburi pentru producerea de energie şi de materii prime. S-a constatat că atît cauciucurile uzate, cît şi deşeurile de plastic, pot fi uşor transformate în materii prime organice prin piroliză. Astfel în anul 1975 R.F.G. dispunea de aproape 340 mm t/an cauciucuri uzate, din care numai 180 mii t/an au fost revalorificate prin piroliză. Însă aceasta reprezintă o cantitate foarte redusă în comparaţie cu 1,4 mil. t/an deşeuri de materiale plastice, care se pierd prin amestecare cu resturile menajere. Din acestea se revalorifică în circuitul industrial numai circa cîteva mii de t/an. În această lucrare autorii prezintă prototipul unui reactor de piroliză cu strat fluidizat de nisip, care ar putea prelucra atît cauciucurile uzate, cît şi deşeurile de materiale plastice.

KAMINSKY, W. şi SINN, H., Hydroc. Prncess. **59**, nr. 11, noiem. 1980, p. 187—188.

I.B.

MEDICAMENTE

Extracţia unor substanţe naturale labile cu gaze supracritice. 5. Extracţia preparativă cu gaze a tebainei din papaver bracteatum Lindl. Spre deosebire de extracţia alcaloizilor cu solvenţi sau soluţii apoase de acizi, extracţia cu gaze supracritice este mai selectivă şi mai menajantă. Autorii au folosit drept gaze supracritice bioxidul de carbon, precum şi fluoroformul. Ei au constatat că, în comparaţie cu bioxidul de carbon, fluoroformul are o foarte bună acţiune de extracţie la 40°C şi presiuni în domeniul 70—200 bar. Încercările au fost efectuate asupra speciei de mac Papaver bracteatum Lindl, care conţine drept alcaloid tebaina (1,4—3,3%). Întrucît tebaina se găseşte în cantitate de circa 95% sub formă de sare în pereţii capsulelor, înainte de extracţie cu un gaz supracritic trebuie efectuată o alcalinizare cu amoniac pentru punerea în libertate a bazei. În regiunea de 100 bar, randamentul în tebaină şi selectivitatea fluoroformului sînt optime.

STAHL, E. şi WILLING, E., Pharm. Ind., **42**, nr. 11, noiem. 1980, p. 1136—1139.

F.B.

Dezintegrarea capsulelor de gelatină tare. 4. Metodă pentru măsurarea duratei de spargere a capsulei. Testul cel mai frecvent descris în farmacopee pentru capsulele de gelatină tare este testul de dezintegrare. Scopul autorilor este stabilirea unei metode simple, simulînd condiţiile in vivo, pentru determinarea duratei de spargere a capsulei, măsurînd ieşirea primei particule din capsulă. În partea doua a articolului a fost folosită în acest scop o metodă statică folosind un microscop stereoscopic pentru stabilirea duratei de dezintegrare a capsulelor. Se preferă, însă, o metodă dinamică datorită mişcărilor peristatice la care capsulele sînt supuse în stomac. În acest scop au fost folosite trei tipuri de aparate prevăzute cu agitator şi amplasare diferită a capsulelor. S-a constatat că durata de spargere a capsulelor este mai mică atunci cînd capsulele se mişcă sau se rotesc ele însile în soluţia testului decît atunci cînd capsulele sînt imobile şi numai soluţia este agitată.

LUDWIG, A. şi VAN OOTEGHEM, M., Pharm. Ind., **42**, nr. 11, noiem. 1980, p. 1140—1141.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Tehnici experimentale pentru determinarea descompunerii interne şi a acţiunii de protecţie de către pigmenţi de titan în vopsele în timpul intemperiilor. Degradarea lianţilor, numită de specialişti „cretare", este de mult cunoscută şi înseamnă desprinderea pigmenţilor şi a materialelor de umplutură care sînt eliberaţi din cauza descompunerii liantului. Datorită faptului că vechile tehnici experimentale nu mai corespund, autorii au căutat noi tehnici care să permită cercetarea comportării unor lianţi pigmentaţi cu TiO_2. Ei au construit în acest scop un aparat de expunere pentru o durată scurtă şi au elaborat o metodă gravimetrică de testare a degradărilor. De asemenea au construit un aparat de măsură pneumatic pentru stabilirea grosimii peliculelor. Tehnicile folosite au permis să se facă o netă diferenţiere între descompunerea liantului prin degradare în UV şi descompunerea liantului cauzată de pigmenţi fotoactivi. De asemenea se pot obţine informaţii cu privire la descompunerea liantului şi acţiunea protectoare a pigmenţilor de rutil.

VÖLZ, H., KÄMPF, G. şi KLAEREN, A., Farbe Lack, **86**, nr. 12, dec. 1980, p. 1047—1055.

E.B.

Aqueous Powder Suspensions (APS) — Posibilităţi de aplicare şi limite. Aqueous Powder Suspensions (APS) sînt lacuri în pulbere suspendate în apă. Ele sînt cele mai curate sisteme de lacuri. Sînt lacuri umede, care, atît la preparare cît şi la prelucrare, nu necesită solvenţi. Nu conţin emulgatori nici amine sau alte substanţe generatoare de săruri. Structura lor fizică conduce la o foarte bună tixotropie, astfel încît nu mai sînt necesari agenţi de îngroşare. Faţă de lacurile în pulbere, clasice, mai prezintă avantajul posibilităţii folosirii unor tehnici de aplicare curente precum şi posibilitatea de a putea fi aplicate în pelicule subţiri. Un dezavantaj este însă faptul că numărul de lianţi adecvaţi este limitat. De asemenea nu pot fi aplicate prin imersie sau calandrare. Structura lor superficială este similară celei a altor lacuri în pulbere. Preţul lor de cost este mai mare.

LAUTERBACH, H., Farbe Lack, **86**, nr. 12, dec. 1980, p. 1056—1058.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Mărirea valorii produselor petrochimice prin oxidare catalitică în fază lichidă. Majoritatea monomerilor organici petrochimici se produc în prezent prin oxidarea directă a hidrocarburilor. În lucrare sînt analizate atît mecanismele de reacţie ale proceselor de oxidare catalitică în fază lichidă din practica industrială, cît şi unele aplicaţii potenţiale mai rar întîlnite. De asemenea sînt discutate unele procese de oxidare descoperite recent şi posibilităţile lor de aplicare industrială. Diferitele procese sînt prezentate în funcţie de natura substratului oxidat. Astfel sînt analizate reacţiile de oxidare a alcanilor pentru obţinerea acidului acetic din butan şi din fracţiuni de benzină uşoară, obţinerea acizilor graşi din parafine, obţinerea metiletilcetonei, din butan; oxidarea alchenelor pentru obţinerea acetaldehidei şi a acetatului de vinil din etenă a acetonei şi a propilenoxidului din propenă şi altele; oxidarea aromaticelor şi alchilaromaticelor pentru obţinerea acidului benzoic din toluen, a acidului tereftalic din *p*-xilen etc. Se subliniază faptul că adiţia de oxigen molecular la hidrocarburile pure este una din căile directe de mărire a valorii produselor petrochimice. Pentru aceasta trebuie folosiţi catalizatori specifici pentru fiecare substrat. Astfel oxidarea blîndă a ciclohexanului fără rupere de legături C-C necesită drept catalizator săruri de cobalt etc.

LYONS, J. E., Hydroc. Process., **59**, nr. 11, noiem. 1980, p. 107—119

I.B.

Benzen sau butan pentru obţinerea anhidridei maleice. Anhidrida maleică se obţine în mod curent din benzen. În S.U.A. producţia de anhidridă maleică a crescut extrem de rapid. S-a estimat o dublare a producţiei la fiecare şase ani în perioada 1940—1975, iar în prezent este prevăzută

o creştere de 7—9% pe an. În ultimul timp, o serie de factori economici şi ecologici au impus obţinerea anhidridei maleice şi din alte materii prime, cea mai promiţătoare fiind *n*-butanul. Dintre aceşti factori cei mai importanţi ar fi creşterea rapidă a preţului benzenului în contextul actual al penuriei de ţiţei şi mărirea cantităţii de aromatice din benzinele neadditivate, limitarea tot mai riguroasă a benzenului din emisiile instalaţiei de anhidridă maleică şi elaborarea de catalizatori eficienţi pentru transformarea *n*-butanului în anhidridă maleică. Catalizatorul elaborat de firma Halcon Catalyst Industries a fost testat cu succes în instalaţii de laborator şi va fi pus în exploatare industrială anul acesta. Este descris noul procedeu şi este prezentată o comparaţie tehnico-economică a obţinerii anhidridei maleice din benzen şi din *n*-butan.

MALOW, M., Hydroc. Process, **59**, nr. 11, noiem. 1980, p. 149—153.

I.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Purificarea gazelor reziduale în absorbere cu strat pseudofluidizat. Pentru purificarea gazelor de compuşii fluorului, în industria îngrăşămintelor fosfatice se utilizează absorbere speciale, a căror umplutură se găseşte în stare de pseudo-fluidizare. Se descrie o instalaţie pentru purificarea gazelor reziduale din producţia amofosului, cuprinzînd două trepte de purificare succesive, fiecare treaptă fiind înzestrată cu cîte două absorbere în strat pseudofluidizat. De asemenea, se prezintă schema constructivă a unui absorber de tipul descris. Sistemul este deosebit de eficient, permiţînd obţinerea unui grad avansat de purificare.

GÓRELIK, R. A., Him. Prom., nr. 12, dec. 1980, p. 725—728.

G.G.

Recuperarea acidului sulfuric din gazele reziduale ale unei fabrici de celofibră. Un procedeu pus la punct recent a permis transportul gazelor reziduale de la fabricarea celofibrei la instalaţia învecinată de acid sulfuric, unde sînt convertite în acid sulfuric concentrat. În modul acesta s-a adus o importantă contribuţie la purificarea atmosferei unei regiuni puternic poluate. Gazele rezultă într-o cantitate de 13—14 000 Nm^3/h şi conţin 4—6 g H_2S şi 6—8 g CS_2/Nm^3 pe lîngă vapori de apă saturaţi. Fazele mai importante ale procedeului constau dintr-o uscare cu trietilenglicol şi utilizarea răcirii prin condensare intermediară şi absorbţie („ZKA-Venturi") cu efectul secundar al valorificării economice a căldurii de absorbţie şi de hidratare, la fabricarea acidului sulfuric. De la 500—600 p.p.m., conţinutul rezidual în SO_2 al gazelor evacuate poate fi redus la 100 p.p.m. prin „procedeul Peracidox", constînd din spălarea oxidativă a gazelor cu acidul Caro (acid peroximonosulfuric = H_2SO_5) obţinut electrolitic.

* * * Chem. Ind. **103(XXXII)** nr. 11, noiem. 1980, p. 757—758.

A.W.

DIVERSE

Determinarea computerizată a elementelor structurale ale moleculelor din date spectrale. 3. Generarea seturilor de grupări structurale. Pentru un compus cu formula empirică dată, se pot genera seturile posibile de grupări structurale, care satisfac formula empirică, fiind în concordanţă şi cu grupele chimice găsite în compus pe baza caracteristicilor spectrale. Setul de grupări structurale este interpretat ca un vector, ale cărui elemente sînt grupele chimice figurînd în tabelul de corelaţii. Pe baza spectrelor compusului, se atribuie un punctaj fiecărei grupe chimice din set, exprimînd probabilitatea găsirii grupei date în moleculă. Un set de grupe chimice este caracterizat prin suma punctajelor grupelor care alcătuiesc setul. Autorii au elaborat un algoritm, care produce numai seturile (vectorii) cu punctajul cel mai mare şi determină numărul de nesaturări din compus.

VESZPREMI, T., NAGY, Z., RÉFFY, J., MESTYANEK, O şi CSONKA, G., Magy. Kém. Folyóirat, **86**, nr. 10, oct. 1980, p. 444—447.

A.W.

Despre stabilitatea la oxidare a preparatului bulgar „Vitamină F — solubilă în apă". În industria cosmetică modernă este larg utilizată, ca adaos biologic activ, vitamina F (acidul linoleic). Pentru şampoane şi loţiuni se recomandă vitamina F-solubilă în apă. Cercetătorii bulgari au pus la punct în 1975 o metodă pentru hidrofilarea vitaminei F, cu ajutorul căreia se obţine un produs conţinînd componenta biologic activă într-o cantitate mai mare, decît preparatele obişnuite. Se cunoaşte sensibilitatea acidului linoleic la acţiunea oxigenului atmosferic. De aceea, în vederea posibilităţii de utilizare a acestui preparat bulgar în industrie, a fost indicat să se studieze stabilitatea lui la oxidare. Modificările suferite prin oxidare au fost urmărite prin determinarea indicelui de peroxid, precum şi prin spectre în UV, cromatografie în strat subţire şi de gaze şi prin spectroscopie în IR. Experienţele au arătat o stabilitate la oxidare foarte mare a preparatului „Vitamină F-solubilă în apă", care reprezintă esterul polietilenglicolic al acidului linoleic: barbotarea de aer timp de 15 h, la 120°C a dus la o scădere cu numai 0,7% a concentraţiei de acid linoleic. Acest fapt, cît şi rezultatele obţinute la cercetarea comparativă a oxidării polietilenglicolului 400 pur arată că, după iniţierea lanţului de oxidare în regiunea legăturilor duble ale părţii linoleice a moleculei, lanţul este transferat în partea de polietilenglicol a moleculei.

YANISHLIEVA, N., POPOV, A., RANKOV, D. şi STOILOV, L., Seifen Öle-Fette-Wachse, **106**, nr. 19, 27 noiem, 1980, p. 547—549.

A.W.

Dezvoltarea procedeelor fotografice color pe bază de argint. Articolul urmăreşte dezvoltarea procedeelor fotografice color pe bază de argint începînd din anii 1900, pînă în zilele noastre, După precizarea unor noţiuni fundamentale de optică şi o scurtă trecere în revistă a istoricului evoluţiei industriale, autorul prezintă bazele procedeelor existente în zilele noastre şi realizarea lor practică. În deceniul din urmă au fost elaborate numeroase procedee noi, a căror caracteristică comună este aceea că imaginea este produsă imediat după expunere. Aceste procedee importante şi ingenioase sînt tratate mai amănunţit în articol. În final sînt prezentate laboratoarele moderne de prelucrare color, unde se pot produce mii de fotografii colorate.

WERNER, GY., Magy. kém. Lapja, **35**, nr. 9, 1980, p. 447—456.

A.W

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul IV, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV, telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.603.01, BN R.S.R., filiala sectorului IV; Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, serviciul export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

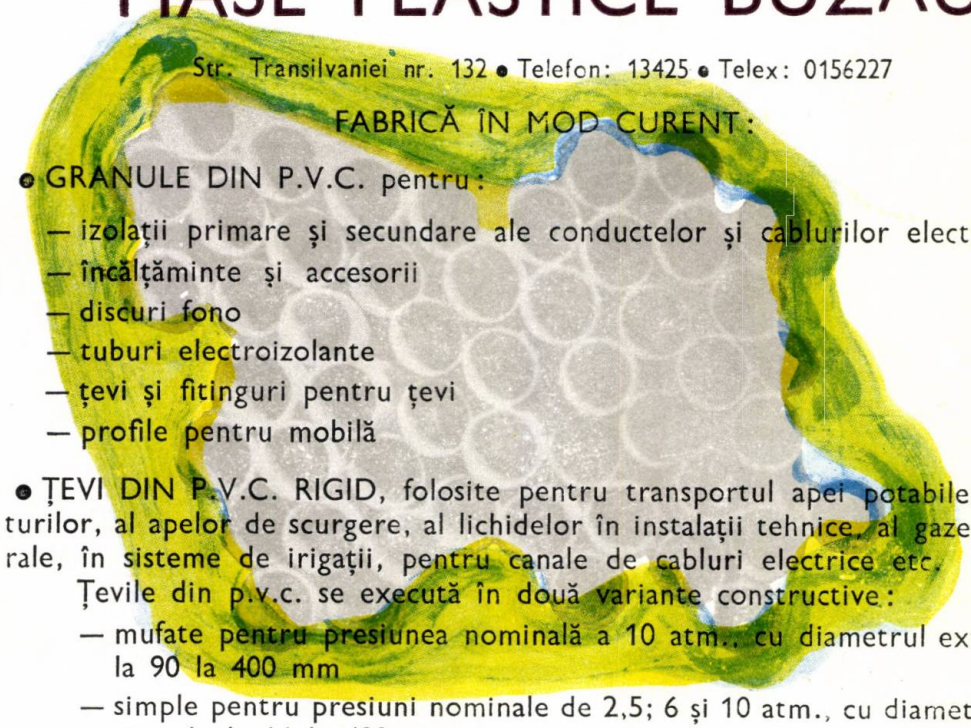
ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest

INTREPRINDEREA DE PRELUCRARE MASE PLASTICE BUZĂU



Str. Transilvaniei nr. 132 • Telefon: 13425 • Telex: 0156227

FABRICĂ ÎN MOD CURENT:

• GRANULE DIN P.V.C. pentru:

— izolații primare și secundare ale conductelor și cablurilor electrice
— încălțăminte și accesorii
— discuri fono
— tuburi electroizolante
— țevi și fitinguri pentru țevi
— profile pentru mobilă

• ȚEVI DIN P.V.C. RIGID, folosite pentru transportul apei potabile, al băuturilor, al apelor de scurgere, al lichidelor în instalații tehnice, al gazelor naturale, în sisteme de irigații, pentru canale de cabluri electrice etc.

Țevile din p.v.c. se execută în două variante constructive:

— mufate pentru presiunea nominală a 10 atm., cu diametrul exterior de la 90 la 400 mm
— simple pentru presiuni nominale de 2,5; 6 și 10 atm., cu diametrul exterior de la 16 la 400 mm

Țevile din p.v.c. se livrează fără repartiție.

MODERNE • FRAPPANTE • EFFICIENTE

par

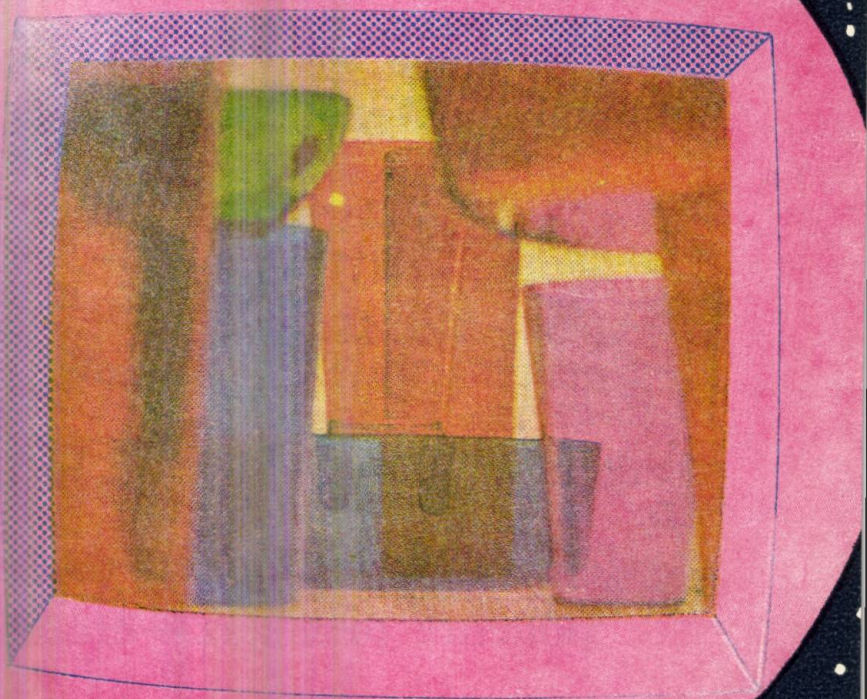
PUBLICOM

Agence de publicité pour le commerce extérieur
70122 — Bucarest — Roumanie • 22, Bd. N. Bălcescu
• Téléphone: 14 75 35 • Télégrammes: Publicom
• Télex: camrom 374

• publicité dans la presse roumaine quotidienne et de spécialité
• symposiums à Bucarest et dans les principaux centres industriels du pays
• expositions spécialisées
• affichages et panneaux publicitaires sur les principales artères, sur le littoral de la Mer Noire et dans les stations de repos de la montagne
• cocktails et réception publicitaires

N'hésitez pas à nous contacter !

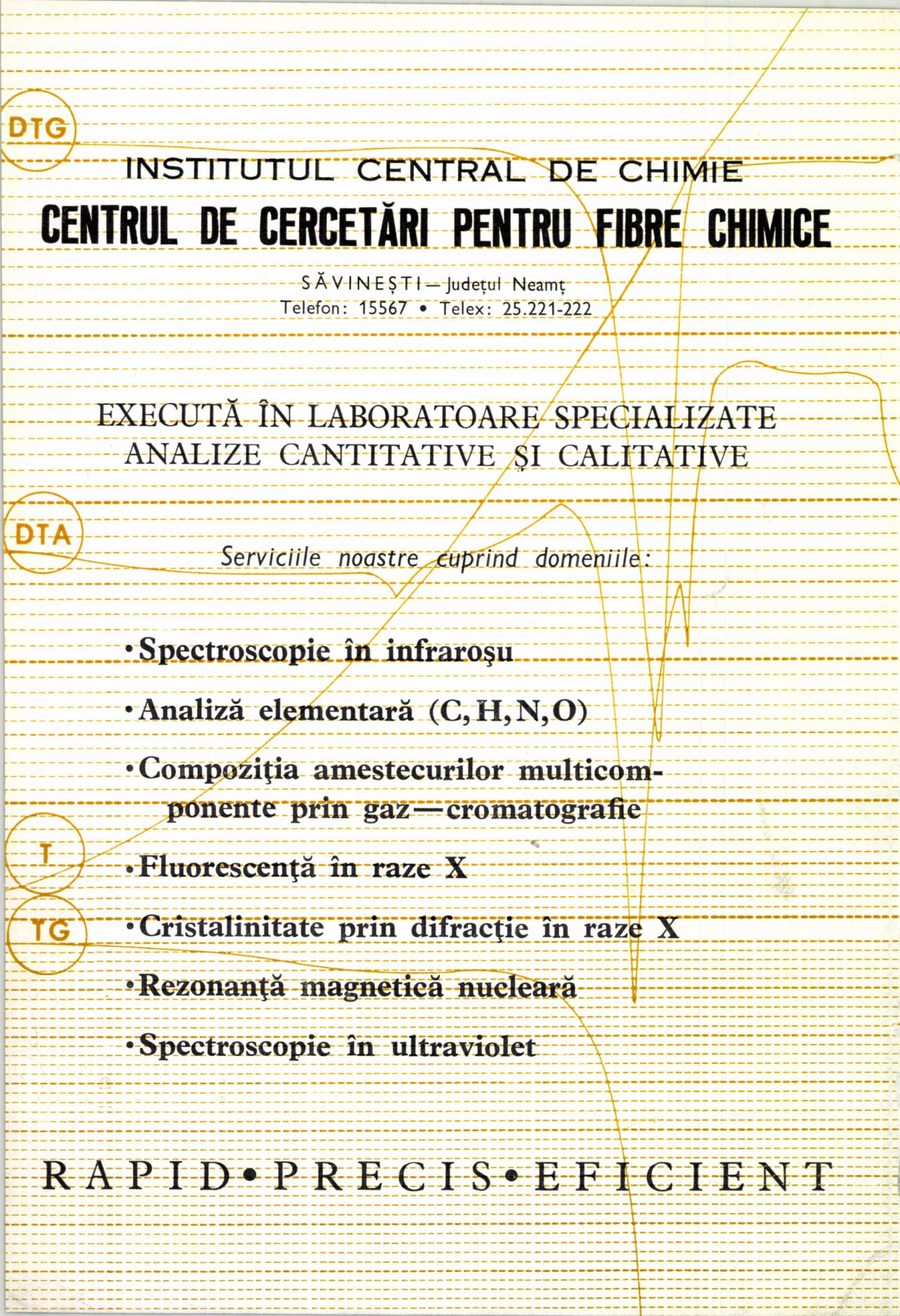
ROMANIAN



PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P.O.B.: 1—74
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene



INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

CENTRUL DE CERCETĂRI PENTRU FIBRE CHIMICE

SĂVINEȘTI — Județul Neamț
Telefon: 15567 • Telex: 25.221-222

EXECUTĂ ÎN LABORATOARE SPECIALIZATE ANALIZE CANTITATIVE ȘI CALITATIVE

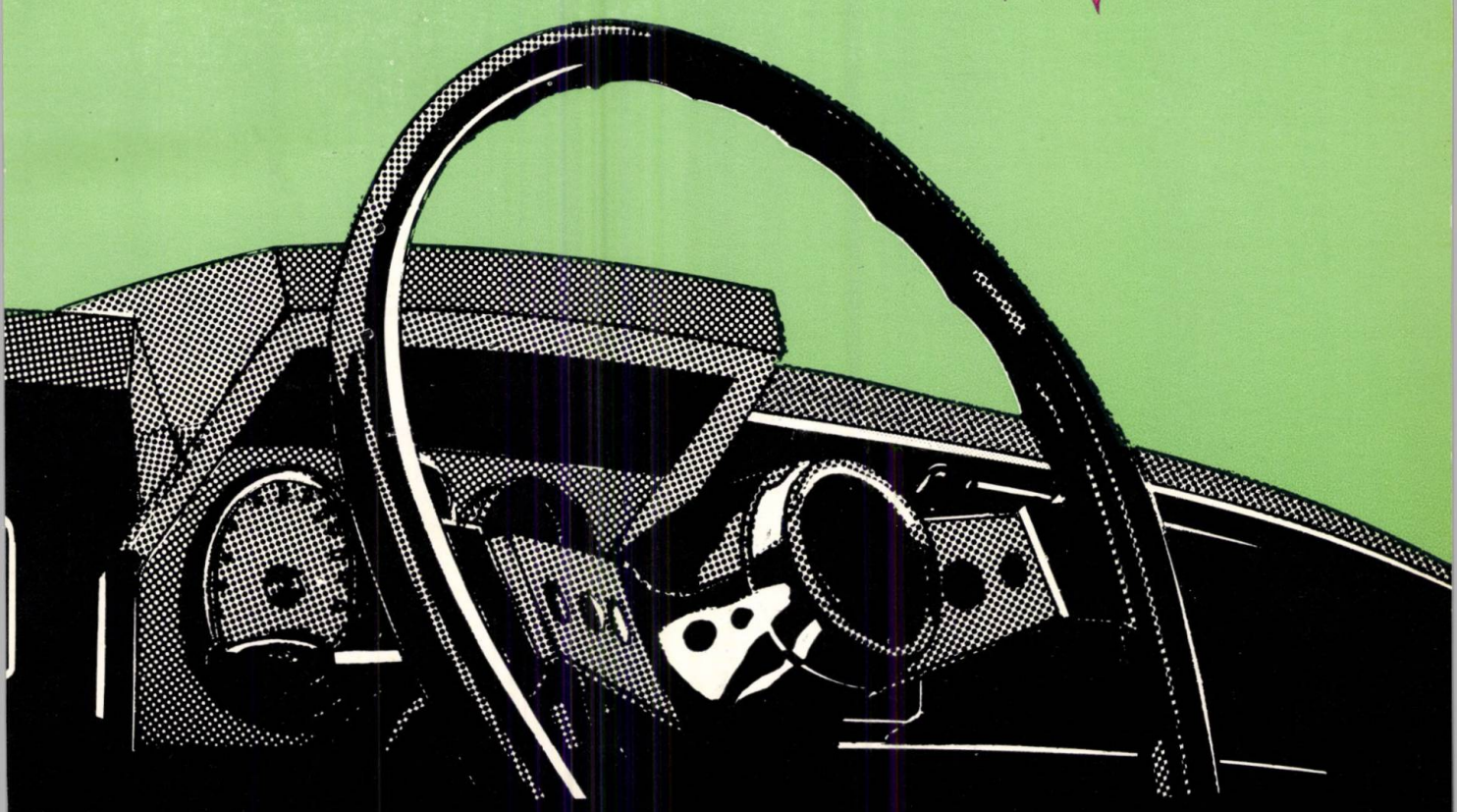
Serviciile noastre cuprind domeniile:

- **Spectroscopie în infraroşu**
- **Analiză elementară (C, H, N, O)**
- **Compoziţia amestecurilor multicomponente prin gaz — cromatografie**
- **Fluorescenţă în raze X**
- **Cristalinitate prin difracţie în raze X**
- **Rezonanţă magnetică nucleară**
- **Spectroscopie în ultraviolet**

RAPID • PRECIS • EFICIENT

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE

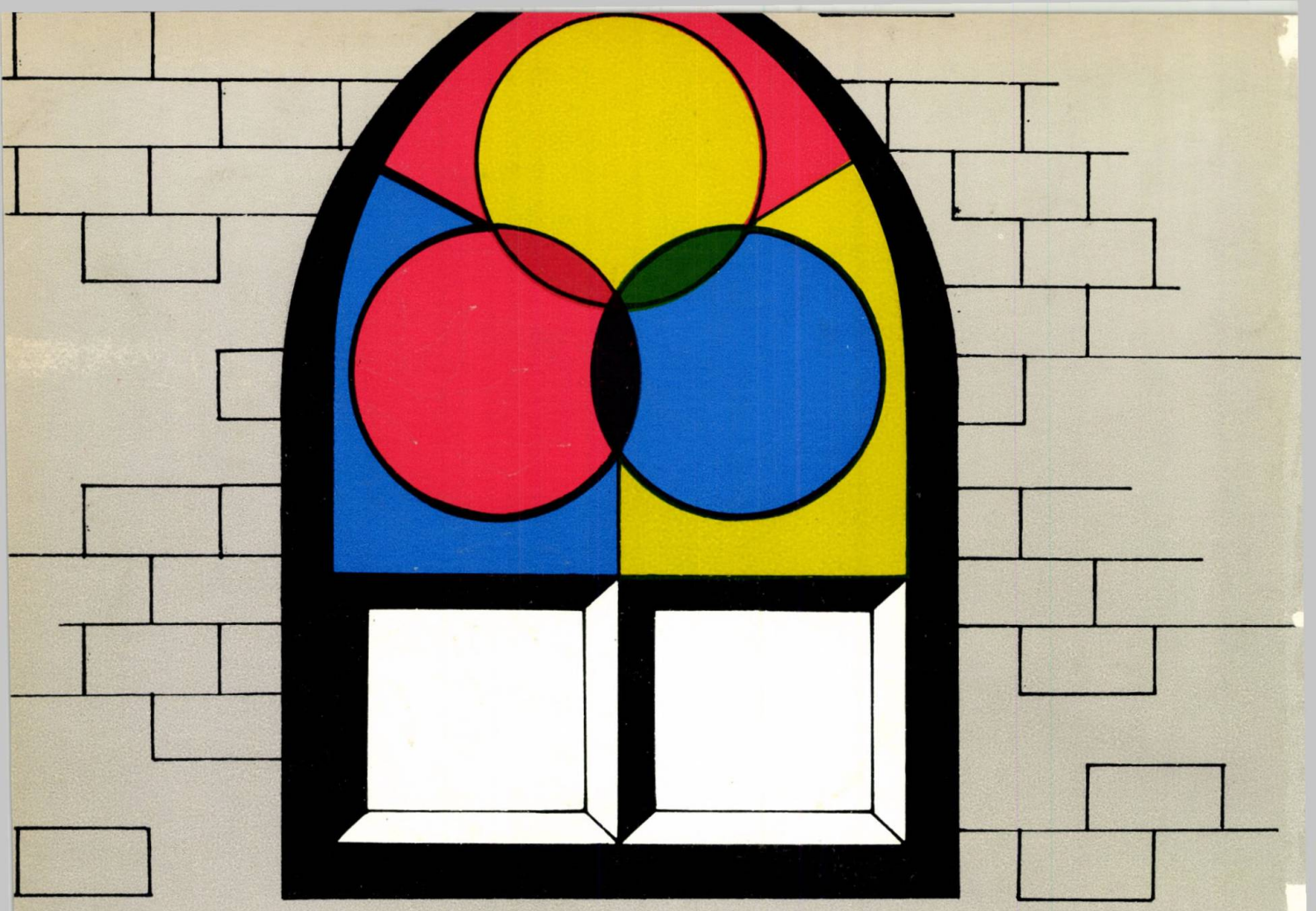


"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romania



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

- about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
- about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

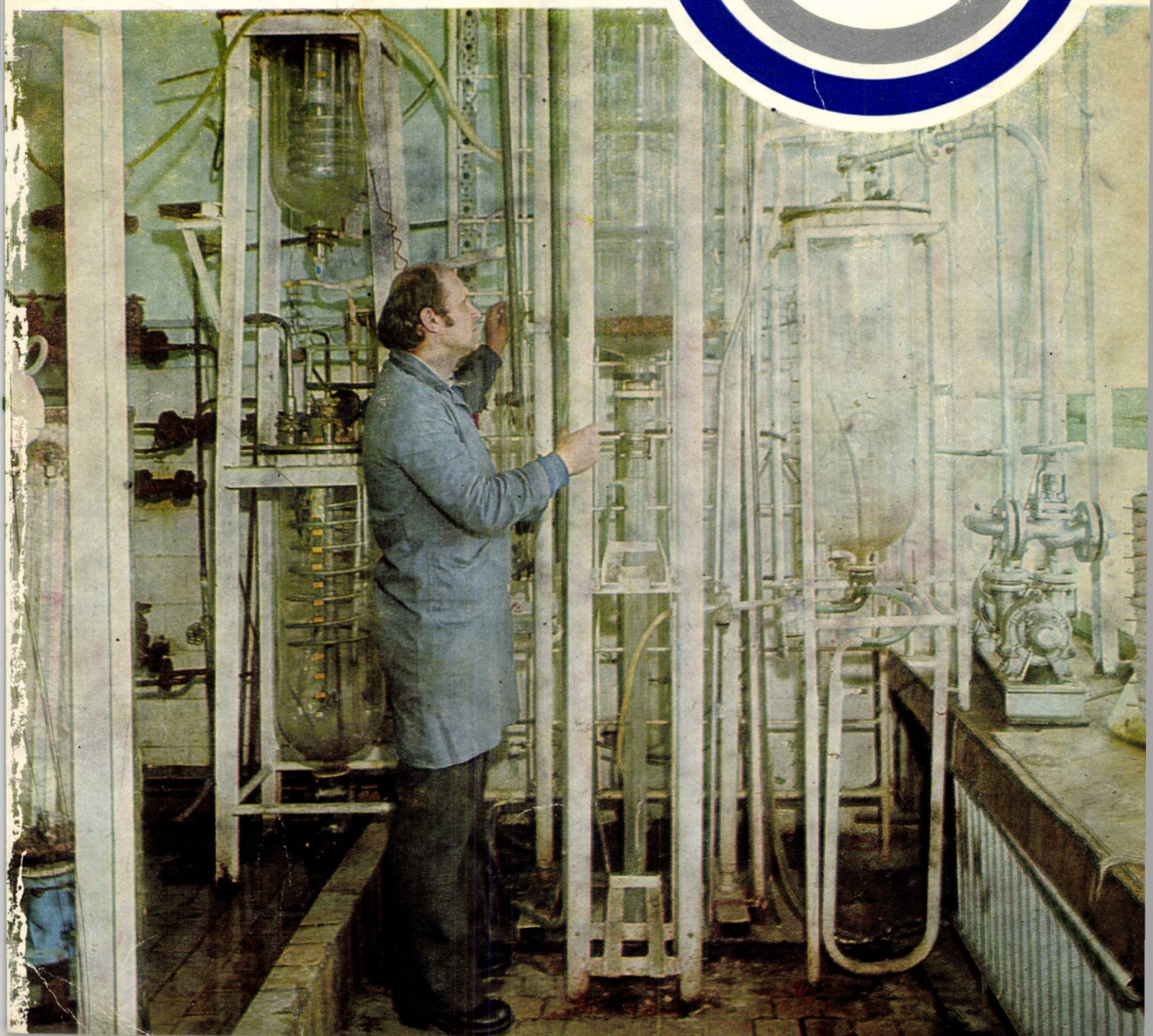
E 1446

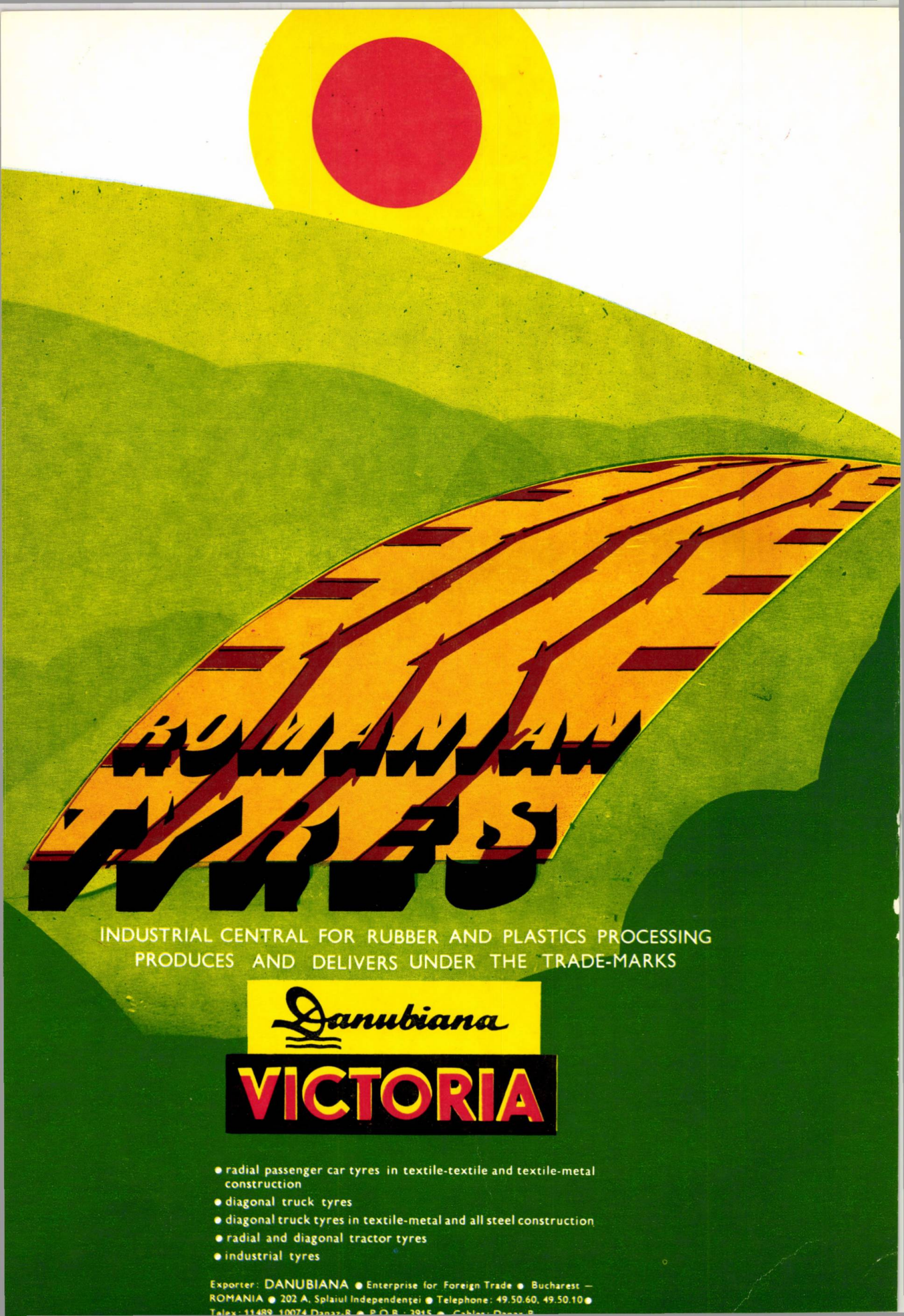
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

Mai 1981
vol. 32 pag. 417—512
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (5) 417—512 (1981)

5




ROMANIAN
TYRES
INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS
Danubiana
VICTORIA
• radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
• diagonal truck tyres
• diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
• radial and diagonal tractor tyres
• industrial tyres
Exporter: DANUBIANA • Enterprise for Foreign Trade • Bucharest – ROMANIA • 202 A, Splaiul Independenţei • Telephone: 49.50.60, 49.50.10 •

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

mai 1981
vol. 32 pag. 417—520
Chem. Abstr.:
RCBdAU 32 (5) 417—520 (1981)

5

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERŞCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

H. PAVEN şi V. DOBRESCU
Reologia compozitelor polimerice. III. Modelarea proprietăţilor elastice şi vîscoelastice 423

I. IBĂNESCU
Studii experimentale privind hidrodinamica stratului străpuns-fluidizat format din granule nesferice 433

I. VODNÁR
Model de laborator pentru caracterizarea hidrodinamică şi dimensională a reactoarelor cu peliculă de lichid 437

A. CUTCUTACHE
Asamblarea automată a sistemelor de programe pentru simularea instalaţiilor chimice 443

GR. POP, G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI şi GH. IVĂNUŞ
Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicaţi cristalini. II. Cracarea *n*-heptanului în prezenţa vaporilor de apă pe catalizatori mordenitici modificaţi 446

R. AVRAM, M. TRIFAN şi L. PAPAHAGI
Acţiunea sinergetică a naftenaţilor de mangan şi sodiu în procesul oxidării *n*-alcanilor. I. Oxidarea *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului 451

C. BUDEANU, E. IVAS şi V. ŞUNEL
Noi derivaţi ai N — (*p*-nitrocinamoil) — α-aminoacizilor cu potenţială activitate antitumorală 454

P. ONU şi V. ABABI
Catalizatori zeolitici. Aciditatea şi posibilităţi de regenerare 457

I. G. MURGULESCU, A. A. BORISOV, C. COSTEA, GH. I. SKACHKOV şi V. M. ZAMANSKII
Cinetica oxidării metanului cu protoxid de azot. II. Natura chemiluminiscenţei 460

GH. IONESCU, N. AELENEI, OV. ROMAN şi A. TARHON
Aspecte teoretice şi experimentale privind cinetica reacţiei azotatului de amoniu lichid cu carbonaţi solizi 465

M. VLĂDULESCU, T. VELEA şi A. CORNEA
Obţinerea buretelui de cadmiu prin electrodepunerea din soluţii clorhidrice 469

M. E. M. KHALIFA, C. GREFF şi G. E. BAIULESCU
Determinarea spectrofotometrică a U(VI) cu un derivat triazoic al trifenilaminei 474

C. CONSTANTINESCU şi L. ANTONESCU
Determinarea spectrofotometrică a Tl(III) cu Rouge Astrazon 6B 477

S. FLOREA, G. NIAC, G. SCHMIDT, V. ANGHEL şi A. GONŢEANU
Studiul unor cărbuni inferiori cu ajutorul spectrelor de absorbţie în IR. Determinarea coeficienţilor specifici de extincţie 480

S. FIŞEL, T. UNGURENAŞU şi V. DULMAN
Titrarea chelatometrică — potenţiometrică, acidimetrică — conductometrică şi oscilometrică a dietilentriaminei şi trietilentetraaminei 483

M. NICOLA şi T. BADEA
Coroziunea zincului în medii alcaline de zincaţi 486

R. I. IATAN şi M. RENERT
Stări de deformaţii şi de eforturi unitare în inelele flanşelor cu nervuri 491

● **Cronică 498** ● **Noutăţi pe meridiane 499** ● **Documentare 505** ● **Recenzii 476**
● **Brevete 436, 442, 445, 453, 468, 473, 479, 490**

Coperta: ICECHIM — Centrul de cercetări pentru fibre chimice — Săvineşti. Aspect interior

CONTENTS

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheology of Polymer Composites. III. Modelling of Elastic and Viscoelastic Properties 423

I. IBĂNESCU

Experimental Studies on Hydrodynamics of Spouted-Fluidized Bed Made of Unspherical Grains 433

I. VODNÁR

Laboratory Model for Hydrodynamic and Dimensional Characterization of Liquid Film Reactors 437

A. CUTCUTACHE

Automatic Grouping of Systems of Digital Computer Programs for Chemical Plant Simulation 443

GR. POP., G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUŞ

Investigations in the Catalytic Synthesis of Olefines on Crystalline Aluminosilicates. II. *n*-Heptane Cracking in Presence of Steam on Modified Mordenitic Catalysts 446

R. AVRAM, M. TRIFAN, L. PAPAHAGI

Synergetic Action of Manganese and Sodium Catalysts in the Oxidation Process of *n*-Alkane I. Oxidation of *n*-Dodecane and *n*-Hexadecane 451

C. BUDEANU, E. IVAS, V. ŞUNEL

New Derivatives of N — (p-Nitrocinnamoyl) — α -Aminoacids with Potential Antitumoural Activity 454

P. ONU, V. ABABI

Zeolitic Catalysts-Acidity and Regeneration Possibilities 457

I. G. MURGULESCU, A. A. BORISOV, C. COSTEA, GH. I. SKACHKOV, V. M. ZAMANSKII

Kinetics of Methane Oxidation with Nitrogen Protoxide. II. Nature of Chemiluminiscence 460

GH. IONESCU, N. AELENEI, OV. ROMAN, A. TARHON

Theoretical and Experimental Aspects on Kinetics of Reaction Between Liquid Ammonium Nitrate with Solid Carbonates 465

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, A. CORNEA,

Production of Cadmium Sponge by Electrodeposition in Hydrochloric Solutions 469

M. E. M. KHALIFA, C. GREFF, G. E. BAIULESCU

Spectrophotometric Determination of U(VI) with a Triazoic Derivative of Triphenylamine 474

C. CONSTANTINESCU, L. ANTONESCU

Spectrophotometric Determination of Tl (III) with Rouge Astrazon 6B 477

S. FLOREA, G. NIAC, G. SCHMIDT, V. ANGHEL, A. GONŢEANU

Study on Ooster Coals by means of IR Absorption Spectra. Determination of Specific Extinction Coefficients 480

S. FIŞEL, T. UNGURENAŞU, V. DULMAN

Chelatometric — Potentiometric, Acidimetric — Conductometric and Oscillometric Titration of Diethylenetriamine and Triethylenetetraamine 483

M. NICOLA, T. BADEA

Zinc Corrosion in Zincate Alkaline Media 486

R. I. IATAN, M. RENERT

Strains and Tensile-Stress Intensity in Rib Flange Rings 491

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202. România

COVER: Center of Chemical Researches – Săvineşti. Inside View.

СОДЕРЖАНИЕ

Х. ПАВЕН, В. ДОБРЕСКУ

Реология полимерных композитов. III. Моделирование эластических и вязкоэластических свойств 423

И. ИБЭНЕСКУ

Экспериментальное изучение гидродинамики псевдокипящего проникнутого слоя, состоящего из несферических астиц 433

И. ВОДНАР

Лабораторная модель гидродинамической и размерной характеристики реакторов с пленкой жидкости 437

А. КУКУТАКЕ

Автоматизированная сборка систем программирования для симулирования химических установок 443

Гр. ПОП, Г. МУСКЭ, Ек. ПОП, П. ТОМИ, Г. ИВЭНУШ

Исследоваия в области каталитического синтеза олефинов на кристаллических алюминосиликатах. II. Крэкинг н-гептана в присутствии водяного пара на модифицированных морденитовых катализаторах 446

Р. АВРАМ, М. ТРИФАН, Л. ПАПАХАДЖИ

Синергетическое действие нафтенатов маргаца и натрия в процессе окисления н-алканов. I. Окисление н-додекана и н-гексадекана 451

К. БУДЯНУ, Е. ИВАШ, В. ШУНЕЛ

Новые производные N-(п-нитроцинамоил)-α-аминокислот с потенциальным антиопухольным действием 454

П. ОНУ, В. АБАБИ

Цеолитные катализаторы. Кислотность и возможности регенерации 457

И. Г. МУРГУЛЕСКУ, А. А. БОРИСОВ, К. КОСТЯ, Г. И. СКАЧКОВ, В. М. ЗАМАНСКИ

Кинетика окисления метана закисью азота. II. Природа хемилюминисценции 460

Г. ИОНЕСКУ, Н. АЕЛЕНЕЙ, Ов. РОМАН, А. ТАРХОН

Теоретические и экспериментальные аспекты кинетики реакции NH_4NO_3(ж)-карбонаты (т) 465

М. ВЛЭДУЛЕСКУ, Т. ВЕЛЯэ А. КОРНЯ,

Получение губчатого кадмия электроосаждением из хлористоводородных растворов 469

М. КХАЛИФА, К. ГРЕФФ, Г. Е. БАЮЛЕСКУ

Спектрофотометрическое определение U(VI) с помощью триазопроизводного трифениламина 474

К. КОНСТАНТИНЕСКУ, Л. АНТОНЕСКУ

Спектрофотометрическое определение Tl(III) с помощью Rouge Astrazon 6B. 477

С. ФЛОРЯ, Г. НЬЯК, Г. ШМИДТ, В. АНГЕЛ, А. ГОНЦЯНУ

Исследование некоторых низкосортных углей с помощью абсорбционных ИК спектров. Определение специфических коэффициентов экстинкции 480

С. ФИШЕЛ, Т. УНГУРЯНУ, В. ДУЛЬМАН

Хелатометро-потенциометрическое, ацидиметро-кондуктометрическое и осцилометрическое титрование диэтилентриамина и триэтилентетрамина 483

М. НИКОЛА, Т. БАДЯ

Коррозия цинка в щелочных средах цинкатов 486

Р. И. ЯТАН, М. РЕНЕРТ

Состояния деформаций и унитарных усилий в кольцах фланцев с ребрами 491

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C, P. 12–202 România.

ОБЛОЖКА: Исследовательский центр для химических Волокон — Сэвинешти. Внутрений Вид.

INHALT

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheologie der Polymerkomposite. III. Modellierung der elastischen und viskoelastischen Eigenschaften 423

I. IBĂNESCU

Experimentalunterschungen der Hydrodynamik des aus nicht sphärischen Körnern gebildeten durchbrochenen Wirbelschicht 433

I. VODNÁR

Labormodell für hydrodynamische und dimensionele Kennzeichnung der Reaktoren mit Flüssigkeitsfilm 437

A. CUTCUTACHE

Automatisches Zusammenfügen der Programmsysteme für die Simulation chemischer Anlagen 443

GR. POP., G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUŞ

Forschungen im Bereich der katalytischen Synthese der Olephine auf krystallinischen Aluminiumoxydsilikaten. II. Krackung des *n*-Heptans auf veränderten Mordenitkatalysatoren im Gegenwart vom Wasserdampf 446

R. AVRAM, M. TRIFAN, L. PAPAHAGI

Synergetische Wirkung der Mangan- und Natriumnaphthene im Oxydationsprozess der *n*-Alkane. I. Oxydation des *n*-Dodekans und *n*-Hexadekans 451

C. BUDEANU, E. IVAS, V. ŞUNEL

Neue Derivate des N — (*p*-Nitrozynamoil) — α -Aminosäuren mit potentieller antitumoraler Wirkung 454

P. ONU, V. ABABI

Zeolithkatalysatoren- Azidität und Regenerierungsmöglichkeiten 457

I. G. MURGULESCU, A. A. BORISOV, C. COSTEA, GH. I. SKACHKOV, V. M. ZAMANSKII

Kinetik der Methanoxydation mit Stickstoffprotoxyd. II. Art der Chemieluminiszenz 460

GH. IONESCU, N. AELENEI, OV. ROMAN, A. TARHON

Theoretische und Experimentalaspekte der Reaktionskinetik zwischen flüssigen Ammoniumsalpeter mit festen Karbonaten 465

M. VLĂDESCU, T. VELEA, A. CORNEA

Gewinnung des Kadmiumschwamms aus salzsaueren Lösungen durch elektrische Ablagerung 469

M. E. M. KHALIFA, C. GREFF, G. E. BAIULESCU

Spektrophotometrische Bestimmung des U(VI)mittels eines triazoischen Triphenylaminderivates 474

C. CONSTANTINESCU, L. ANTONESCU

Spektrophotometrische Bestimmung des Tl (III) mit Rouge Astrazon 6B 477

S. FLOREA, G. NIAC, G. SCHMIDT, V. ANGHEL, A. GONŢEANU

Untersuchung einiger minderwertigen Kohlenarten durch IR-Absorbtionsspektren. Bestimmung der spezifischen Extinktionskoeffizienten 480

S. FIŞEL, T. UNGURENAŞU, V. DULMAN

Chelatometrisch-potentiometrische, azidimetrisch-konduktometrische und oszillometrische Titration des Diethylentriamins und des Triethylentetramins 483

M. NICOLA, T. BADEA

Korrosion des Zinks in alkalischen zinkhaltigen Medien 486

R. I. IATAN, M. RENERT

Verformungszustände und einheitliche Belastungen in den Ringen der verrippten Flanschen 491

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Forschungszentrum für chemische Fasern — Săvineşti. Innenansicht

SOMMAIRE

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rhéologie des composites polymériques. III. Modelage des propriétés élastiques et viscoélastiques 423

I. IBĂNESCU

Etudes expérimentales concernant la hydrodynamique de la couche percée fluidisée formée par des granules non-sphériques 433

I. VODNAR

Modèle de laboratoire pour la caractérisation hydrodynamique et dimensionelle des réacteurs avec la pellicule de liquide 437

A. CUTCUTACHE

Assemblage automatique des systèmes de programmes pour la simulation des installations chimiques 443

GR. POP., G. MUSCA, EC. POP, P. TOMI, GH. IVĂNUŞ

Recherches au domaine de la synthèse catalytique des oléfines sur aluminosilicates cristallins. II. Craquage du *n*-heptane en présence des vapeurs d'eau sur catalyseurs mordénitiques modifiés 446

R. AVRAM, M. TRIFAN, L. PAPAHAGI

Action synergique des naphténates de manganèse et de sodium au processus de l'oxydation des *n*-alcanes. I. Oxydation du *n*-dodécane et du *n*-hexadécane 451

C. BUDEANU, E. IVAS, V. ŞUNEL

Nouveaux dérivés des N — (*p*-nitrocynnamoïl) — -α-amino-acides avec activité potentielle antithumorale 454

P. ONU, V. ABABI

Catalyseurs zéolithiques-acidité et possibilités de régénération 457

I. G. MURGULEECU, A. A. BORISOV, C. COSTEA, GH. I. SKACHKOV, V. M. ZAMANSKII

Cinétique de l'oxydation du méthane avec le protoxyde d'azote. II. Nature de la chimiluminoscence 460

GH. IONESCU, N. AELENEI, OV. ROMAN, A. TARHON

Aspects théoriques et expérimentaux concernant la cinétique de la reaction de l'azotate d'ammonium liquide avec des carbonates solides 465

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, A. CORNEA

Obtention de la mousse de cadmium par électrodéposition des solutions chlorhydriques 469

M. E. M. KHALIFA, C. GREFF, G. E. BAIULESCU

Détermination spectrophotométrique d'U(VI) avec un dérivé triazoïque de la triphénylamine 474

C. CONSTANTINESCU, L. ANTONESCU

Détermination spectrophotométrique du Tl(III) avec Rouge Astrazon 6B 477

S. FLOREA, G. NIAC, G. SCHMIDT, V. ANGHEL, A. GONŢEANU

Etude de quelques charbons inférieurs à l'aide des spectres d'absorption en IR. Détermination des coefficients spécifiques d'extinction 480

S. FIŞEL, T. UNGURENAŞU, V. DULMAN

Titrage chélatométrique-potentiométrique, acidométrique-conductométrique et oscilométrique de la diéthylènetriamine et de la triéthylènetétramine 483

M. NICOLA, T. BADEA

Corrosion du zinc en milieux alcalins de zincates 486

R. I. IATAN, M. RENERT

Etats de déformations et d'efforts unitaires dans les anneaux des brides à nervures 491

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

LA COUVERTURE: Centre de recherche pour les fibres chimique — Săvineşti. Aspect intérieur.

Solemnitatea înmînării titlului de onoare suprem ,,Erou al Republicii Socialiste România'' tovarășului Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu

La Palatul Republicii a avut loc, în ziua de 8 mai, solemnitatea înmînării Titlului de Onoare Suprem ,,Erou al Republicii Socialiste România'' tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, și tovarășei Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C. C. al P.C.R. prim viceprim-ministru al Guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie cu prilejul aniversării a 60 de ani de la făurirea Partidului Comunist Român.

La solemnitate au luat parte tovarășii Ilie Verdeț, Iosif Banc, Cornel Burtică, Lina Ciobanu, Ion Coman, Nicolae Constantin, Constantin Dăscălescu, Ion Dincă, Janos Fazekas, Ludovic Fazekas, Cornelia Filipaș, Alexandrina Găinușe, Petre Lupu, Paul Niculescu, Gheorge Oprea, Gheorghe Pană, Ion Pățan, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Leonte Răutu, Aneta Spornic, Virgil Trofin, Ștefan Voitec, Emilian Dobrescu, Petru Enache, Mihai Gere, Nicolae Giosan, Suzana Gâdea, Ion Ioniță, Ana Mureșan, Elena Nae, Constantin Olteanu, Cornel Onescu, Marin Rădoi, Ion Ursu, Richard Winter, Ilie Rădulescu, precum și membri ai Consiliului de Stat, ai guvernului și ai Biroului Marii Adunări Naționale.

Tovarășul Constantin Dăscălescu, membru al Comitetului Politic Executiv, secretar al C. C. al P.C.R., a dat citire Mesajului Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., Consiliului de Stat, Guvernului Republicii Socialiste România și Biroului Marii Adunări Naționale adresat tovarășului Nicolae Ceaușescu cu prilejul glorioasei aniversări a făuririi Partidului Comunist Român.

Toți cei prezenți au subliniat cu îndelungi aplauze conținutul mesajului.

Tovarășul Ștefan Voitec, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., vicepreședinte al Consiliului de Stat, a dat citire Hotărîrii și Decretului Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., și al Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România prin care se conferă tovarășului Nicolae Ceaușescu și tovarășei Elena Ceaușescu titlul de onoare suprem ,,Erou al Republicii Socialiste România'', după care a înmînat înaltele distincții.

Tovarășii din conducerea de partid și de stat au primit cu puternice aplauze decorarea tovarășului Nicolae Ceaușescu și a tovarășei Elena Ceaușescu, urîndu-le noi succese în activitatea nobilă închinată progresului și propășirii patriei noastre socialiste, bunăstării și fericirii poporului român, multă sănătate și viață lungă.

A luat cuvîntul tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România. Cuvîntul tovarășului Nicolae Ceaușescu a fost subliniat cu vii și îndelungi aplauze de cei prezenți.

Comitetul Politic Executiv al C. C. al P. C. R. și Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România

HOTĂRĂSC ȘI DECRETEAZĂ:

Art. 1. — Pentru activitate îndelungată și merite excepționale în mișcarea revoluționară consacrată înfăptuirii măreților idealuri de libertate și dreptate socială ale poporului român,

Pentru rolul hotărîtor în elaborarea și înfăptuirea grandiosului Program al partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism,

Pentru contribuția esențială adusă la întărirea prieteniei și colaborării cu țările socialiste, cu toate statele lumii, pentru pace și destindere internațională,

Pentru contribuția fundamentală adusă la îmbogățirea cu noi concepte și idei a teoriei socialismului științific, la elaborarea de noi căi și soluții de dezvoltare socialistă a țării,

Exprimînd admirația și recunoștința întregului nostru popor, fără deosebire de naționalitate, pentru întreaga și rodnica activitate consacrată triumfului socialismului și progresului necontenit al patriei,

Cu prilejul aniversării a 60 de ani de la făurirea Partidului Comunist Român,

Comitetul Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român și Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România hotărăsc și decretează:

Se conferă Titlul de Onoare Suprem „EROU AL REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA"
tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al
Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România.

Art. 2. — Pentru activitate îndelungată în mișcarea muncitorească, revoluționară,

Pentru aportul remarcabil în conducerea partidului și statului, la elaborarea și înfăptuirea Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră și contribuția deosebită adusă la dezvoltarea cercetării științifice, la afirmarea și creșterea prestigiului științei românești pe plan mondial,

Pentru înaltul devotament față de cauza poporului român,

Cu prilejul aniversării a 60 de ani de la făurirea Partidului Comunist Român,

Comitetul Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român și Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România hotărăsc și decretează:

Se conferă Titlul de Onoare Suprem „EROU AL REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA"
tovarășei ELENA CEAUȘESCU, membru al Comitetului Politic Executiv,
prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Semnează membrii Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român și membrii Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România

Decernarea Steagului roşu şi Diplomei de onoare Institutului de cercetări chimice-Bucureşti

În ziua de 13 aprilie a. c., a avut loc o şedinţă festivă în cadrul căreia Institutului de cercetări chimice Bucureşti i-au fost decernate Steagul roşu şi Diploma de onoare de institut fruntaş pe ţară, pentru ocuparea locului I în întrecerea socialistă dintre institutele de cercetare în anul 1980.

La şedinţa festivă au participat tovarăşii Cornel Onescu, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C. C. al P.C.R., preşedinte al Consiliului Central al U.G.S.R., Elena Nae, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C. C. al P.C.R., prim-secretar al Comitetului de partid al sectorului 6 Bucureşti, Dumitru Necşoiu, secretar al Comitetului municipal de partid Bucureşti, Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie.

„Realizările ICECHIM din anul 1980, ca şi cele din cincinalul recent încheiat — a subliniat tovarăşa Maria Ionescu, director general al Institutului central de chimie şi director al ICECHIM — se datoresc aplicării cu consecvenţă de către întregul colectiv a indicaţiilor conducerii superioare de partid şi de stat în domeiul ştiinţei şi cercetării, precum şi prezenţei nemijlocite a tovarăşei academician dr. ing. Elena Ceauşescu, care ne-a condus şi îndrumat permanent activitatea.

Sub conducerea directă a tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, colectivele de cercetare s-au orientat prioritar spre rezolvarea unor mari probleme ale etapei actuale de dezvoltare a industriei chimice. O atenţie deosebită s-a acordat reducerii importurilor de produse chimice şi creşterii exportului, modernizării tehnologiilor existente în vederea reducerii consumurilor de materii prime şi energie, valorificării superioare a resurselor de materii prime indigene şi valorificării subproduselor".

Dintre rezultatele remarcabile cu care ICECHIM a încheiat cincinalul revoluţiei tehnico-ştiinţifice 1976—1980, au fost menţionate: punerea în funcţiune, pe baza cercetărilor proprii, a unui număr de 26 instalaţii industriale noi cu o valoare totală a producţiei de circa 2 miliarde lei/an, aplicarea în producţie, pe instalaţii existente a 227 tehnologii pentru produse noi, încheierea cercetărilor pentru 462 de tehnologii ce vor fi aplicate în cincinalul 1981—1985, realizîndu-se totodată o microproducţie în valoare de 227 mil. lei în vederea eliminării importului unor produse.

Prin punerea în funcţiune, în anul 1980, a instalaţiilor industriale de bisfenol A la Combinatul Petrochimic-Borzeşti şi de coloranţi la „Colorom" Codlea, — a menţionat în continuare vorbitoarea — urmează a se realiza un spor de producţie globală de peste 400 mil. lei/an, cu o reducere corespunzătoare a importurilor pentru industria de lacuri, vopsele, piele sintetică, răşini pentru turnătorii şi altele. De asemenea, în 1980, s-a aplicat în instalaţii industriale existente sau în instalaţii pilot productiv un număr de peste 40 de tehnologii proprii, iar faţă de planul de cercetare, care prevedea elaborarea a 78 de tehnologii noi, în anul 1980 a fost realizat un număr de 86 de tehnologii noi, ceea ce va avea ca efect economic, la aplicarea industrială un spor de producţie de 440 mil. lei/an şi eliminarea importului în valoare de 89 milioane lei — valută/an.

Datorită îndeplinirii planului înainte de termen, în anul 1980 s-au realizat extraplan 49 de teme de cercetare, iar prin dezvoltarea activităţii de microproducţie în 1980 s-a înlocuit importul în valoare de 22 mil. lei peste sarcinile de plan. Prin autodotare, s-au realizat 76 de modele de prototipuri şi instalaţii experimentale, iar efortul pentru elaborarea de soluţii originale s-a concretizat în acordarea a 26 de brevete de invenţie şi depunerea a 52 de cereri de brevet.

Sub coordonarea C.N.S.T., unităţile de cercetare componente ale ICECHIM au participat efectiv la elaborarea programelor de dezvoltare pe domenii a industriei chimice pentru perioada 1981—1985.

În anul 1980, s-a acordat, de asemenea, o atenţie deosebită organizării activităţii unor domenii noi de cercetare, corespunzător cu preocupările mondiale actuale legate de găsirea de noi surse energetice şi de materii prime. În încheierea cuvîntului său, tovarăşa Maria Ionescu a asigurat conducerea superioară de partid şi de stat, conducerea C.N.S.T. şi a ministerului, că ICECHIM va acţiona în continuare cu toate forţele pentru îndeplinirea tuturor sarcinilor ce-i revin, contribuind prin aceasta la înfăptuirea programului de dezvoltare a industriei chimice româneşti.

Din partea colectivului de oameni ai muncii de la ICECHIM, au vorbit o serie de cercetători, specialişti cu funcţii de răspundere în activitatea de cercetare. Vorbitorii au trecut în revistă rezultatele colectivelor de cercetare, eforturile depuse în laboratoare, instalaţii-pilot şi industriale pentru folosirea cu maximum de eficienţă a bazei materiale, pentru reducerea consumurilor de materii prime şi energie, pentru reducerea şi înlocuirea importurilor, pentru creşterea productivităţii muncii, pentru scurtarea ciclului cercetare—proiectare—aplicare industrială.

Tovarăşul Cornel Onescu, membru supleant al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., preşedinte al Consiliului Central al U.G.S.R., a felicitat colectivul de cercetători de la ICECHIM pentru frumoasele rezultate obţinute în anul 1980 şi în cincinalul revoluţiei tehnico-ştiinţifice 1976—1980 şi a arătat sarcinile deosebite ce revin cercetătorilor în perioada următoare.

Vorbitorul a menţionat faptul că succesele obţinute în domeniul cercetării chimice sînt succese de frunte ale cercetării ştiinţifice româneşti, care, sub directa conducere şi îndrumare a tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, participă cu succes la rezolvarea celor mai dificile probleme ridicate de ştiinţa şi tehnica contemporană, la progresul economico-social al ţării noastre.

În numele Comitetului municipal de partid Bucureşti, tovarăşul Dumitru Necşoiu, secretar al Comitetului municipal de partid, a felicitat de asemenea colectivul ICECHIM pentru rezultatele obţinute şi i-a urat succes în rezolvarea sarcinilor de deosebită importanţă ce-i revin din Programul-directivă al celui de-al XII-lea Congres al partidului.

În cuvîntul său, tovarăşul Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, a subliniat importanţa locului pe care îl ocupă ICECHIM în cercetarea ştiinţifică românească, marile progrese înregistrate şi prestigiul de care se bucură aceasta în ultima perioadă, marcată prin deosebita activitate desfăşurată în domeniul ştiinţei de tovarăşa acad. dr. ing. Elena Ceauşescu.

În numele tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu, vorbitorul a felicitat colectivele de cercetători pentru meritele obţinute şi le-a urat noi succese în activitatea viitoare pentru transpunerea în realitate a Programului-directivă de cercetare şi dezvoltare tehnologică, adoptat la Congresul al XII-lea al partidului.

Tovarăşul Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, a evidenţiat modul în care, prin activitatea desfăşurată, ICECHIM, pilon de bază al cercetării ştiinţifice româneşti, sub conducerea şi îndrumarea tovarăşei acad. dr. ing. Elena Ceauşescu a participat la rezolvarea multor probleme dificile ale industriei chimice româneşti. Vorbitorul a felicitat cercetătorii pentru activitatea desfăşurată şi şi-a exprimat convingerea şi hotărîrea că şi în continuare se va face totul ca cercetarea şi industria chimică românească să fie la nivelul cerinţelor mondiale.

Într-o atmosferă de entuziasm şi mîndrie patriotică au fost înmînate, pentru a 12-a oară, Steagul roşu şi Diploma de onoare de institut fruntaş pe ţară în întrecerea socialistă dintre institutele de cercetare în anul 1980.

În încheierea festivităţii oamenii muncii din ICECHIM au adresat C.C. al P.C.R., tovarăşului secretar general Nicolae Ceauşescu, o telegramă.

Dînd glas sentimentelor de fierbinte dragoste şi înaltă stimă faţă de partid şi secretarul său general, telegrama exprimă hotărîrea unanimă a cercetătorilor de a depune toate eforturile pentru a ridica munca de cercetare la nivelul exigenţelor actuale, pentru afirmarea pe scară tot mai largă a creaţiei tehnico-ştiinţifice româneşti.

Acest moment festiv, cu adînci semnificaţii în viaţa şi activitatea colectivului de muncă al ICECHIM, profund onorat de conferirea recentă a înaltei distincţii — Ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" clasa I — constituie un nou şi puternic imbold mobilizator în întreaga sa activitate.

D. ŞOTCĂ

* * *

HORIA PAVEN
VIORICA DOBRESCU

Reologia compozitelor polimerice.

III. Modelarea proprietăților elastice și vîscoelastice

C.Z. 678.1:532.135

Se prezintă modelele cele mai frecvent utilizate în literatura de specialitate pentru descrierea proprietăților mecanice ale compozitelor polimerice. Sînt menționate principalele ipoteze de lucru, precum și limitele, respectiv gradul de exactitate al aproximațiilor propuse. Avînd în vedere caracterul tipic vîscoelastic al comportării reale a compozitelor polimerice, se impune ca principală concluzie necesitatea unei analize efectuate pe baze reologice care să ofere posibilitatea descrierii corespunzătoare a acestor materiale.

The models used most frequently in literature to describe the mechanical properties of the polymer composites, are presented. The main working hypotheses as well as the limits i.e. the precision of the suggested approximations are mentioned. Taking into account the viscoelastic behaviour of polymer composites, the main conclusion to be drawn is the necessity to carry out an analysis on rheological bases offering the possibility to describe properly these materials.

Представлены наиболее часто приводимые в литературе модели, описывающие механические свойства полимерных композитов. Упомянуты наиболее важные рабочие гипотезы, а также пределы, соответственно степень точности предложенных приближений. Имея в виду вязкоупругий типично характер реального поведения полимерных композитов, вытекает необходимость анализа, на реологической основе, дающего возможность подходящего описания этих материалов.

Obținerea de noi materiale cu proprietăți fizice superioare implică punerea la punct a unor procedee raționale de evaluare a acestora. Îndeosebi în cazul materialelor compozite, cînd se impune precizarea dependenței acestor proprietăți de cele ale componenților, de compoziție și de diferiți parametri structurali caracteristici, o astfel de analiză trebuie să ia în considerare o multitudine de aspecte [1, 2].

Abordarea problemei prezintă de la bun început dificultăți importante legate atît de caracterul său general, cît și de specificul diferitelor tipuri de proprietăți fizice luate în considerare. În consecință, există actualmente un mare număr de relații cantitative stabilite pe baza unor modele teoretice sau pornind de la considerente empirice sau semiempirice corespunzînd diferitelor tipuri de proprietăți fizice (mecanice, termice, electrice, optice etc.), care pot fi utilizate cu mai mult sau mai puțin succes în funcție de cazul particular pentru care au fost propuse. Evident, atunci cînd prezintă interes mai multe tipuri de proprietăți, de exemplu mecanice și termice sau mecanice și electrice, etc., apar în mod natural chestiuni suplimentare legate de elaborarea criteriilor de selecție [3, 4, 6, 10, 14, 18, 20, 23—26].

Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. **30**, nr. 11, 1979, p. 1065

Fiz. HORIA PAVEN și ing. VIORICA DOBRESCU, Institutul de cercetări chimice — București. Centrul de cercetări pentru materiale plastice.

Avînd în vedere interesul deosebit acordat proprietăților mecanice, consecință firească a utilizării pe scară largă a diferitelor materiale compozite, se remarcă un justificat efort continuu de abordare teoretică și practică a acestor proprietăți. Mai mult, stabilirea unor ecuații fizice coerente și perfecționarea ulterioară au permis prelucrarea corespunzătoare a unei însemnate cantități de date experimentale [3, 5—9, 11—13, 15—17]. Pe de altă parte, trebuie menționat că interesul remarcabil acordat compozitelor în general și celor polimerice în special prin prisma proprietăților mecanice potențiale este amplificat actualmente de perspectiva pe care o oferă, datorită densității lor scăzute. Într-adevăr, această proprietate, corelată cu o rezistență mecanică și un modul ridicate, conduce la valori foarte ridicate ale rigidității și, respectiv, ale rezistenței mecanice specifice, fapt reflectat în final în semnificative creșteri ale eficienței lor energetice.

Este interesant de subliniat că sistematizarea cunoștințelor existente actualmente pe plan mondial este de fapt rezultatul cristalizării, în ultimii cinci ani, a unor importante cercetări, care au cunoscut o amplificare remarcabilă, îndeosebi după anul 1965, cînd și tehnologiile corespunzătoare înregistrează un progres semnificativ.

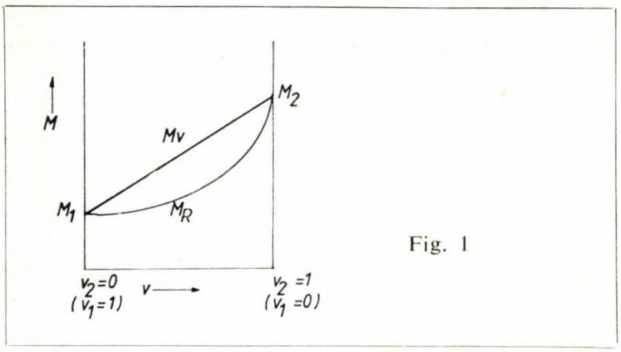


Fig. 1

Modelarea proprietăţilor elastice sau vîscoelastice ale materialelor compozite ridică probleme speciale de mecanica mediilor continue [27—29, 31, 36, 38, 41—44, 54, 59, 61—63], care trebuie abordate prin introducerea unor concepte corespunzătoare. Pe de altă parte, însăşi natura fizică a problemei implică operaţia complexă de exprimare cantitativă a diferitelor mărimi care intervin în evaluări de acest gen, îndeosebi pentru descrierea morfologiei şi a efectelor sale asupra proprietăţilor mecanice [30, 32—35, 38—40, 45—53, 55—58, 60, 64, 67]. În sfîrşit, destinaţia practică specifică a acestor materiale conduce în mod firesc la necesitatea unor precizări riguroase asupra modalităţilor de proiectare, cu specificarea parametrilor caracteristici [40, 47, 50, 55, 56, 62—63, 66—68].

Multitudinea de modele propuse în literatură pentru descrierea comportării mecanice a materialelor compozite impune de la bun început gruparea acestor modele. Una din căile posibile de realizare a acestei clasificări constă în prezentarea separată a compozitelor cu componenţi elastici, respectiv a compozitelor conţinînd cel puţin un component cu comportare liniar vîscoelastică. Evident, în cadrul fiecăruia dintre cele două grupe menţionate vor fi descrise succesiv:

a) modelele presupunînd o distribuţie omogenă a tensiunilor sau deformaţiilor şi cele de tip „limite";

b) modelele obţinute pe baza aproximaţiei de autoconcordanţă;

c) modelele pe baza modelului hidrodinamic al lui Einstein;

d) alte tipuri de modele utilizate mai frecvent în literatură.

1. Modelarea proprietăţilor elastice

1. a. Primele încercări reuşite de deducere a proprietăţilor elastice ale unui material eterogen format din mai mulţi componenţi sînt publicate de către V o i g t [69] şi, respectiv, R e u s s [70]. În primul caz se admite ipoteza unei stări uniforme de deformaţie, fiecare component suferind aceeaşi deformaţie. Corespunzător se obţin — în aproximaţia Voigt — pentru modulul de elasticitate la forfecare, — G —, respectiv pentru modulul de volum, K, relaţiile:

$$G_V = \sum_{i=1}^{n} v_i G_i, \quad K_V = \sum_{i=1}^{n} v_i K_i \tag{1}$$

unde v_i sînt fracţiile de volum ale componenţilor i $(= 1, 2, \ldots, n)$ caracterizaţi prin G_i, K_i.

Pe de altă parte, Reuss utilizează ipoteza stării de tensiune uniformă, cînd fiecare component se află sub acţiunea aceleiaşi tensiuni. În acest caz — aproximaţia Reuss — rezultă:

$$1/G_R = \sum_{i=1}^{n} v_i/G_i, \quad 1/K_R = \sum_{i=1}^{n} v_i/K_i \tag{2}$$

Este interesant de subliniat că Voigt şi Reuss au considerat relaţiile (1) şi (2) ca fiind relaţii aproximative pentru calcularea modulului de elasticitate al unui material eterogen cu componenţi elastici, apreciind că diferite materiale sînt descrise satisfăcător de una sau alta dintre aproximaţii.

Ulterior, H i l l [71, 72], analizînd comportarea mecanică a materialelor eterogene, remarcă aspectul specific al relaţiilor (1) şi (2) şi pune în evidenţă caracterul de limită al fiecărei relaţii în parte:

$$M_R \equiv \frac{1}{\sum_{i=1}^{n} v_i/M_i} \leqslant M \leqslant \sum_{i=1}^{n} v_i M_i \equiv M_V \tag{3}$$

unde în general $M = G$ sau K. Astfel, „aproximaţia Voigt" devine „limita superioară Voigt", iar „aproximaţia Reuss" — „limita inferioară Reuss" a modulului de elasticitate al unui material compozit. În cazul a doi componenţi „a" (M_a) şi „b" (M_b), modulul de elasticitate va fi cuprins, în general, între curbele M_V şi M_R calculate folosind relaţiile (1) şi (2) (fig. 1).

Demonstrarea existenţei limitelor Voigt şi, respectiv, Reuss este dată de către P a u l [73], pe baza unor considerente energetice. Astfel, analizîndu-se cazul general al unui compozit format din componenţi omogeni şi izotropi, dar cu valori în general diferite ale coeficienţilor lui Poisson, sînt stabilite pentru E limitele:

$$\frac{1}{v_1/E_1 + v_2/E_2} \leqslant E \leqslant v_1 \frac{1 - \nu_1 + 2m(m - 2\nu_1)}{1 - \nu_1 - 2\nu_1^2} E_1 + v_2 \frac{1 - \nu_2 + 2m(m - 2\nu_2)}{1 - \nu_2 - 2\nu_2^2} E_2 \tag{4}$$

unde m este o funcţie relativ complicată de constantele elastice ν_1, E_1 şi ν_2, E_2, respectiv de fracţiile de volum v_1, v_2 ale componenţilor.

Analiza teoretică sistematică a lui H i l l [25] pune în evidenţă în mod convingător faptul că, în general, indiferent de geometria componenţilor în compozit, valoarea modulului de elasticitate se află între cele două limite extreme „V" şi, respectiv „R", şi corespunzător pentru modulul de elasticitate la tracţiune rezultă:

$$E_R \equiv \frac{1}{v_1/E_1 + v_2/E_2} \leqslant \left\{ \begin{array}{c} E \\ \text{sau} \\ v_1 E_1 + v_2 E_2 \end{array} \right\} \leqslant E_V \tag{5}$$

unde E_V se calculează folosind valorile lui G_V şi K_V.

După cum rezultă din relaţiile de mai sus diferenţa dintre limite devine importantă dacă şi diferenţa dintre modulii componenţilor este mare. Limite îmbunătăţite se obţin prin aproximaţia Hashin-Shtrikman utilizînd aceleaşi informaţii (proprie-

tăţile componenţilor şi fracţiile de volum corespunzătoare) [74—76, 78]. Pe baza unor principii variaţionale speciale rezultă, în acest caz:

$$G_1 + \frac{v_2}{[1/(G_2 - G_1)] + [6(K_1 + 2G_1)/5G_1(3K_1 + 4G_1)]v_1} \leqslant$$

$$\leqslant G \leqslant G_2 + \frac{v_1}{[1/(G_1 - G_2)] + [6(K_2 + 2G_2)/5G_2(3K_2 + 4G_2)]v_2} \tag{6}$$

şi, respectiv:

$$K_1 + \frac{v_2}{[1/(K_2 - K_1)] + [3/(3K_1 + 4G_1)]v_1} \leqslant K \leqslant K_2 +$$

$$+ \frac{v_1}{[1/(K_1 - K_2)] + [3/(3K_2 + 4G_2)]v_2,} \tag{7}$$

unde $K_2 - K_1 > 0$ şi $G_2 - G_1 > 0$. Rezultate identice au putut fi obţinute apoi şi pe baza principiilor variaţionale simple de către Hill pentru K [25, 77]. Din păcate, relaţiile (6) şi (7) pot fi aplicate exclusiv în cazul unor condiţii restrictive privind valorile relative ale modulilor de elasticitate ai componenţilor.

Dezvoltînd rezultatele lui Hill, şi, respectiv, Hashin şi Shtrikman, Walpole reuşeşte să elimine condiţia restrictivă care afectează „limitele îmbunătăţite" [79]. Astfel, rezultă relaţiile generale pentru „cele mai bune limite posibile" Hashin-Shtrikman-Walpole:

$$\frac{v_1}{1 + [(K_1 - K_2)/(K_2 + K_l)]v_2} \leqslant \frac{K - K_2}{K_1 - K_2} \leqslant$$

$$\leqslant \frac{v_1}{1 + [(K_1 - K_2)/(K_2 + K_g)]v_2} \tag{8}$$

şi, respectiv:

$$\frac{v_1}{1 + [(G_1 - G_2)/(G_2 + G_l)]v_2} \leqslant \frac{G - G_2}{G_1 - G_2} \leqslant$$

$$\leqslant \frac{v_1}{1 + [(G_1 - G_2)/(G_2 + G_{lg})]v_2} \tag{9}$$

unde dacă:

$$(G_1 - G_2)(K_1 - K_2) \geqslant 0,$$

avem:

$$K_l = 4/3G_2, \quad K_g = 4/3G_1,$$
$$G_l = 3/2[1/G_2 + 10/(G_2 + 10/(9K_2 + 8G_2)],$$
$$G_g = 3/2[1/G_1 + 10/(9K_1 + 8G_1)], \tag{10}$$

în timp ce pentru cazul $(G_1 - G_2)(K_1 - K_2) \leqslant 0$ se folosesc valorile:

$$K_l = 4/3G_1, \quad K_g = 4/3G_2, \quad G_l = 3/2[1/G_2 + 10/(9K_1 + 8G_2)],$$
$$G_g = 3/2[1/G_1 + 10/(9K_2 + 8G_1)]. \tag{11}$$

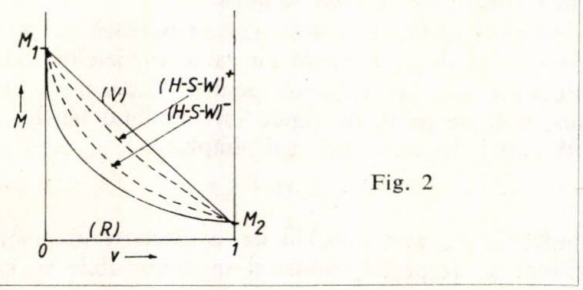


Fig. 2

Analiza numerică comparativă a celor două tipuri de limite „extreme" („V" şi „R"), respectiv „extreme îmbunătăţite" („H-S-W"), pune imediat în evidenţă că cea mai înaltă limită inferioară îmbunătăţită („H-S-W")$^-$ este superioară limitei extreme inferioare („R"), iar cea mai joasă limită superioară îmbunătăţită („H-S-W")$^+$ este inferioară limitei extreme superioare („V"), (fig. 2).

Cercetările ulterioare ale lui W a l p o l e [80] se referă şi la cazul mai complicat al componenţilor elastici cu diferite tipuri de anizotropii, pentru care se stabilesc, de asemenea, limite corespunzătoare. În sfîrşit, trebuie menţionat că W a n g [81] propune o modificare interesantă a principiului variaţional al lui Hashin şi Shtrikman, prin luarea în considerare a efectului distribuţiei fazei disperse, în scopul îmbunătăţirii metodei de prelucrare a datelor experimentale.

„Aproximaţia limitelor" oferă, prin urmare, posibilitatea remarcabilă de a se evalua proprietăţile elastice potenţiale ale unui compozit format din componenţi cu proprietăţi elastice date, chiar în absenţa precizărilor privind morfologia (geometria şi distribuţia componenţilor). Evident, aplicarea acestei metode este drastic limitată atunci cînd valorile modulilor de elasticitate ai componenţilor sînt sensibil diferite.

1. b. Precizările asupra geometriei şi distribuţiei fazei disperse se impun ca o condiţie necesară în scopul stabilirii unei expresii univoce a modulului de elasticitate al unui compozit. Încercările în această direcţie s-au concretizat, de asemenea, într-un însemnat număr de relaţii cantitative.

Printre cele mai cunoscute şi mai frecvent utilizate relaţii de acest tip sînt cele obţinute prin metoda de autoconcordanţă (self-consistent method), în primul rînd pentru cazul fazei disperse aflate sub forma unor particule sferice.

În general, în lucrările originale, expresiile sînt stabilite în cazul unei matrici şi al unui număr oarecare de componenţi. Evident, pentru concretizare, se va lua în considerare cazul a doi componenţi: matricea „1" şi faza dispersă „2".

Ecuaţiile lui K e r n e r sînt de forma [82]:

$$G = G_1\left[v_2\frac{G_2}{(7 - 5\nu_1)G_1 + (8 - 10\nu_1)G_2} + v_1\frac{1}{15(1 - \nu_1)}\right] \times$$

$$\times\left[v_2\frac{G_1}{(7 - 5\nu_1)G_1 + (8 - 10\nu_1)G_2} + v_1\frac{1}{15(1 - \nu_1)}\right]^{-1} \tag{12}$$

şi, respectiv:

$$K = \left(v_1\frac{K_1}{3K_1 + 4G_1} + v_2\frac{K_2}{3K_2 + 4G_1}\right)\left(v_1\frac{1}{3K_1 + 4G_1} + \right.$$

$$\left. + v_2\frac{1}{3K_2 + 4G_1}\right)^{-1} \tag{13}$$

Utilizînd o metodă de calcul sensibil diferită, U e m a r a şi T a k a y a n a g y [83] obţin pentru G expresia:

$$G = G_2\frac{(7 - 5\nu_2)G_2 + (8 - 10\nu_2)G_1 - (7 - 5\nu_2)(G_2 - G_1)v}{(7 - 5\nu_2)G_2 + (8 - 10\nu_2)G_1 + (8 - 10\nu_2)(G_2 - G_1)v} \tag{12'}$$

unde v este fracția de volum a fazei disperse. Este remarcabil faptul că (12′) este de fapt exprimarea sub o altă formă a relației lui Kerner (12).

Ulterior, Dickie [84], Nielsen [85], Lewis și Nielsen [86] introduc în ecuațiile originale o fracție de „volum eficace", în locul fracției de volum propriu-zise a fazei disperse, pentru o mai completă interpretare a datelor experimentale.

Ecuațiile lui van der Poel se concretizează într-o expresie identică cu cea a lui Kerner pentru K, (13), în timp ce expresia lui G este dată sub o formă numerică relativ complicată, cu numeroși coeficienți tabelați. Din păcate, chiar și acest caz corespunde situației în care matricea are un coeficient Poisson, $\nu_1 = 0{,}5$ [87]. Actualmente, există în literatură o formă îmbunătățită a expresiei originale, stabilită de către Smith pentru orice valoare a lui ν_1 [88, 89].

Se folosește astfel ecuația:

$$AX^2 + BX + C = 0 \tag{14}$$

unde:

$$A = [4P(7 - 10\nu_1) - Sa^7][Q - (8 - 10\nu_1)(G_2/G_1 - 1)a^3] -$$
$$- 126P(G_2/G_1 - 1)a^3(1 - a^2)^2,$$
$$B = 35(1 - \nu_1)P[Q - (8 - 10\nu_1) \times (G_2/G_1 - 1)\, a^3] -$$
$$- 15(1 - \nu_1)[4P(7 - 10\nu_1) - Sa^7](G_2/G_1 - 1)a^3,$$
$$C = -525P(1 - \nu_1)^2\,(G_2/G_1 - 1)a^3,$$
$$P = (7 + 5\nu_2)\, G_2/G_1 + 4(7 - 10\nu_2),$$
$$Q = (8 - 10\nu_1)\, G_2/G_1 + (7 - 5\nu_1),\quad S = 35(7 + 5\nu_2) \times$$
$$\times\, G_2/G_1(1 - \nu_1) - P(7 + 5\nu_1),\quad X = G_c/G_1 - 1,\quad a^3 = v_2.$$

În literatură există numeroase date care confirmă relațiile van der Poel-Smith pentru diferite tipuri de compozite pe bază de elastomeri poliuretanici [90—92], cauciuc natural [93], PVC [94] etc. Și în acest caz, neconcordanțele între datele experimentale și expresiile teoretice sînt tratate prin luarea în considerare a unei fracții de volum efective [95].

În sfîrșit, ecuațiile lui Hill [29] și, respectiv, Budiansky [96] exprimă pe K și G tot în cazul unei faze disperse — particule sferice — într-o matrice continuă.

Ecuațiile lui Hill sînt de forma:

$$\left(v_1 \frac{K_1}{K_1 + 4/3G} + v_2 \frac{K_2}{K_2 + 4/3G}\right) +$$
$$+ 5\left(v_1 \frac{G_2}{G - G_2} + v_2 \frac{G_1}{G - G_1}\right) + 2 = 0,$$
$$\frac{1}{K + 4/3G} = v_1 \frac{1}{K_1 + 4/3G_1} + v_2 \frac{1}{K_2 + 4/3G} \tag{15}$$

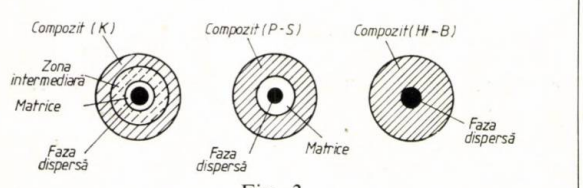


Fig. 3

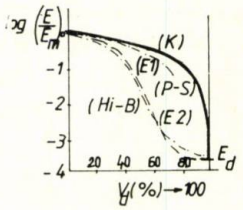


Fig. 4

în timp ce ecuațiile lui Budiansky corespunzătoare sînt:

$$1/G = 1/G_1 + (1 - G_2/G_1)\, v_2/[G + \beta(G_2 - G)], \tag{16}$$
$$1/K = 1/K_1 + (1 - K_2/K_1)\, v_2/[K + \alpha(K_2 - K)],$$

unde:

$$\beta = 2(4 - 5\nu)/15(1 - \nu),\quad \alpha = (1 + \nu)/3(1 - \nu),$$
$$\nu = (3K - 2G)/(6K + 2G).$$

Deducerea celor trei tipuri principale de expresii (Kerner, van der Poel-Smith, Hill-Budiansky) pentru modulul de elasticitate al unui compozit format dintr-o matrice elastică omogenă și izotropă, în care se află incluziuni elastice omogene și izotrope de formă sferică, s-a făcut folosind în principiu aceeași modalitate de evaluare; modelele propriu-zise diferă însă între ele (fig. 3). Într-adevăr, în cazul aproximației Hill-Budiansky se observă două zone distincte, pentru aproximația van der Poel există trei zone, în timp ce în aproximația Kerner apar patru zone tipice.

Aplicarea acestor aproximații unor compozite reale conduce la rezultate satisfăcătoare, atunci cînd modelul încercat se apropie cel mai mult de situația reală. Evident, o decizie fermă nu poate fi luată pentru clase prea largi exclusiv pe baza unui singur model, însă testarea diferitelor modele este utilă și nu prezintă dificultăți deosebite dacă se utilizează mijloacele moderne de calcul. Pentru ilustrarea încadrării unei curbe experimentale (E), în figura 4 se prezintă curbele corespunzătoare ecuațiilor Hill-Budiansky (Hi-B), Kerner (K) și van der Poel-Smith (P-S).

1. c. Un caz special al compozitelor cu componenți elastici este cel corespunzător căruia modulul de elasticitate al unuia dintre componenți este foarte mare în raport cu modulii celorlalți componenți. Pentru compozitul format din doi componenți apare frecvent o astfel de situație, punîndu-se problema firească a stabilirii unor relații cantitative care să exprime modulul de elasticitate al compozitului în funcție de modulul de elasticitate al matricei și fracția de volum a fazei disperse.

Metoda utilizată în acest caz se bazează cu precădere pe analogia formală cu cazul modelelor hidrodinamice de tip Einstein pentru viscozitatea unei suspensii de particule rigide într-un fluid newtonian [98—101]. În cazul cel mai simplu:

$$E_c = E_m(1 + 2.5\ v), \tag{17}$$

unde E_c, E_m sînt modulii de elasticitate ai compozitului și, respectiv, matricei incompresibile în care

se află faza dispersă sub forma unor particule rigide de formă sferică. Relația (17) se aplică unor suspensii cu pînă la 5% particule disperse.

Aplicabilitatea relației lui Einstein (17) poate fi extinsă la valori mai mari ale lui v dacă se folosește relația:

$$E_c = E_m(1 + 2{\cdot}5v + 14{\cdot}1v^2) \tag{18}$$

obținută pe baza relațiilor corespunzătoare pentru viscozități a lui Guth, Simha și Gold [102—103], respectiv Guth și Gold [104] de către Smallwood [105] și Guth [106]. Abaterea de la sfericitate este luată în considerare prin introducerea factorului de formă f, folosind o relație de forma:

$$E_c = E_m(1 + 0{,}67fv + 1{,}62f^2v^2) \tag{18'}$$

O relație frecvent folosită este formula empirică a lui Eilers [107]:

$$E_c = E_m\left(1 + \frac{kv}{1 - s'v}\right) \tag{19}$$

unde $k = 1{,}25$ și $s' = 1{,}20$ sînt parametrii empirici.

Relația lui Brinkman [108]:

$$E_c = E_m(1 - v)^{5/2} \tag{20}$$

spre deosebire de relația lui Eilers, cu care coincide pentru $v = 0-30\%$, se obține pe baza unui model teoretic.

O relație cu caracter mai special, incluzînd și efectul împachetării maxime a fazei disperse prin valoarea V a fracției de volum v, este propusă pe baza relațiilor lui Einstein, și, respectiv, Brinkman, de către Nicholas și Freudenthal [109]:

$$E_c = E_m\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{5/2} \tag{21}$$

Relațiile prezentate mai sus conțin, din păcate, ipotezele restrictive ale adeziunii perfecte a componenților, respectiv caracterul punctiform al particulelor fazei disperse care acționează ca centri de interacțiune.

Sato și Furukawa [110], introducînd parametrul de adeziune $\mathcal{S}$ ($= 0$) în cazul adeziunii perfecte, respectiv ($= 1$), în cazul adeziunii nule stabilesc, pe baza unui model teoretic bine definit, relația:

$$= E_m\left\{\left(1 + \frac{1}{2}\,\frac{y^2}{1-y}\right)\left[1 - \frac{y^3\mathcal{S}}{3}\left(\frac{1+y-y^2}{1-y+y^2}\right)\right] - \right.$$

$$\left. - \frac{y^2}{3(1-y)}\left(\frac{1+y-y^2}{1-y+y^2}\right)\right\}. \tag{22}$$

unde $y = v^{1/2}$ (v este fracția de volum a fazei disperse).

Luarea în considerare a dimensiunilor finite ale particulelor fazei disperse și în același timp a efectului de adeziune dintre componenți (măsurată prin raportul, k, dintre suprafața de contact a componenților și suprafața totală a fazei disperse) conduce în cadrul aproximației lui Kerci, Vunin și Irgen [111—112] la relația:

$$E = E_m(1 + 2{,}5v + 14{,}1v^2)\,\frac{1 - k^2/(3v/4\pi)^{2/3}}{1 - 2k/(3v/4\pi)^{1/3}} \tag{23}$$

I. d. Hermans [113] stabilește, în cadrul aproximației de autoconcordanță a lui Hill, expresiile pentru diferiți moduli de elasticitate în cazul unui compozit format dintr-o matrice străbătută de fibre continue reciproc paralele. Forma generală a acestor relații prezintă, datorită caracterului anizotropiei, anumite complicații care îi limitează gradul de aplicabilitate la compozitele polimerice.

Halpin și Tsai [51, 114—117] obțin, pentru o matrice continuă în care se află o fază statistic dispersată, relații cu o largă aplicabilitate, care includ la limită și rezultatele lui Hermans.

„Ecuațiile lui Halpin și Tsai" pentru modulii de elasticitate au căpătat recent o largă utilizare în cazul a numeroase tipuri de compozite cu componenți elastici. Aceste ecuații sînt de forma:

$$M = M_m\,\frac{1 + \zeta_M\eta_M v}{1 - \eta_M v}, \tag{24}$$

unde: $\eta_M = (M_d/M_m)\,(M_d/M_m + \varsigma_M)$; M, M_m, M_d sînt modulii de elasticitate (G sau K) ai compozitului matricei și, respectiv, fazei disperse (de fracție de volum v), iar ζ_M este o funcție bine definită de geometria fazei disperse și condițiile de solicitare.

O proprietate remarcabilă a ecuațiilor Halpin-Tsai constă în faptul că forma lor generală include și ecuațiile de tip Kerner.

În sfîrșit, o posibilitate interesantă de modelare este oferită de relația empirică a lui Coran și Patel [118]:

$$M = v_H^n\,(n\,v_S + 1)\,(M_U - M_L) + M_L \tag{25}$$

unde v_H, v_S sînt fracțiile de volum ale fazei mai rigide, respectiv mai puțin rigide, iar M_U și M_L reprezintă valorile superioară și, respectiv, inferioară de tip Voigt și Reuss. Parametrul empiric n este corelat cu efectul de inversiune a fazelor în cazul amestecurilor, respectiv cu morfologia în cazul unor compozite cu morfologii fixe.

Rezultatele cele mai noi în domeniul compozitelor cu componenți elastici se concretizează în elaborarea unor teorii și scheme generale de evaluare a acestor proprietăți [119—122].

Extinderea rezultatelor prezentate și în cazul deformațiilor mari, cînd comportarea devine elastoplastică, ridică problema complexă a trecerii de la micro- la macrovariabile constitutive, informații semnificative conținînd mai ales lucrările lui Hill [123] și Ogden [124].

2. Modelarea proprietăților vîscoelastice

Modelele corespunzătoare unor componenți cu comportare elastică exprimă în mod natural o comportare de tip elastic și pentru compozit. În cazul compozitelor polimerice, în condițiile obișnuite de utilizare, cel puțin unul dintre componenți se caracterizează însă printr-o comportare specific vîsco-

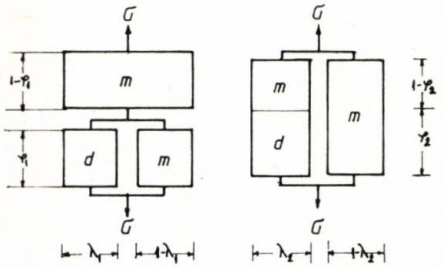


Fig. 5

elastică. Astfel, modelarea proprietăților mecanice în cadrul elasticității liniare poate furniza informații suficient de exacte doar pentru domenii restrînse de temperatură și timp (frecvență). Modelarea proprietăților elastice oferă, totuși, datorită principiului de corespondență „elasticitate-vîscoelasticitate", repere utile pentru descrierea unei comportări mecanice mai complexe — comportarea vîscoelastică.

Prezentarea, în continuare, a schemelor de modelare va urmări succesiunea utilizată pentru proprietățile elastice.

2. a. Problema obținerii unei evaluări cantitative a proprietăților vîscoelastice ale compozitelor polimerice a fost abordată inițial pe baza modelelor de tip T a k a y a n a g i - K a w a i, [124—134]. Urmărind obținerea unui model capabil să exprime un răspuns mecanic intermediar celor obținute pe baza modelelor mecanice fundamentale — de tip paralel (Voigt) și serie (Reuss), Takayanagi propune combinații specifice ale acestora (fig. 5). Utilizînd principiul de corespondență, se obțin relațiile:

$$E_1^* = \left[\frac{\varphi_1}{\lambda_1 E_d^* + (1-\lambda_1)E_m^*} + \frac{1-\varphi_1}{E_m^*}\right]^{-1}$$

$$E_2^* = \lambda_2\left[\frac{\varphi_2}{E_d^*} + \frac{1-\varphi_2}{E_m^*}\right]^{-1} + (1-\lambda_2)E_m^* \qquad (26)$$

unde E_1^*, E_2^*, E_m^*, E_d^* sînt modulii de elasticitate complecși corespunzînd celor două variante, respectiv matricei și fazei disperse (de fracție de volum v), iar λ_1, φ_1 și λ_2, φ_2 sînt parametrii caracteristici ai modelului în cele două variante. Conform relațiilor lui D i c k i e - K a p l a n - T s c h o e g l [38, 136] cele două variante sînt identice dacă $\lambda_1 = 1 + v - \varphi_2$, $\lambda_1\varphi_1 = \lambda_2\varphi_2 = v$.

Utilizarea modelelor lui Takayanagi este frecventă în literatura privind amestecurile de polimeri amorfi și semicristalini, interpretarea exhaustivă a proprietăților vîscoelastice ale polimerilor semicristalini sau anumitor cazuri speciale trebuie făcută, însă, luînd în considerare anumite restricții [11, 137].

Dificultățile legate de alegerea valorilor parametrilor caracteristici λ, φ ai modelului, precum și caracterul neunivoc al dispunerii submodelelor componente sînt depășite în cadrul modelului tridimensional de tip K r a u s - R o l l m a n [134, 135] (fig. 6). Relațiile de definiție pentru acest model, sînt:

$$E_A^* = \frac{a^2}{(1-b)/E_1^* + b/E_2^*} + [(1-a)^2 + 2a(1-b)]E_1^* + 2a(b-a)\left[(1-a)/E_1^* + a/E_2^*\right], \qquad (27)$$

$$E_B^* = \left\{\frac{b}{a(2b-a)E_2^* + (1-a)^2E_1^*} + \frac{b-a}{a^2E_2^* + (1-a)^2E_1^*} + \frac{1-b}{E_1^*}\right\}^{-1}$$

O altă variantă interesantă a modelării vîscoelastice prin modele tridimensionale este dată de B a r e n t s e n [138, 139] (fig. 7) pentru cazul în care valorile coeficienților Poisson ai componenților

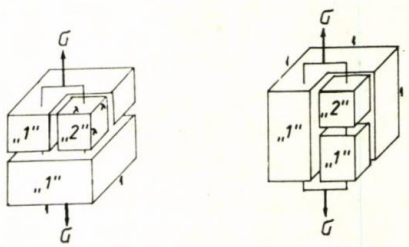


Fig. 7

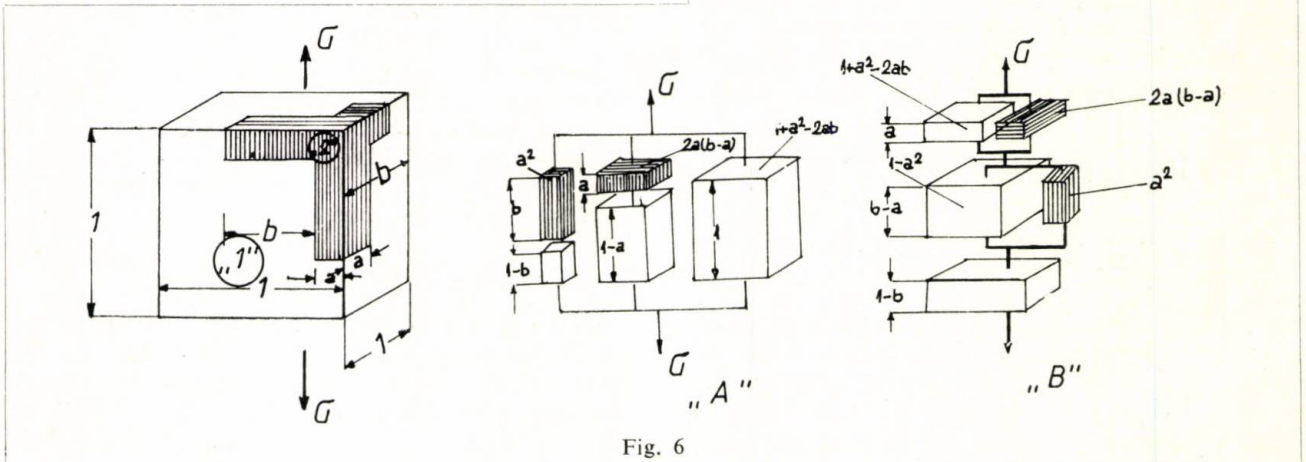


Fig. 6

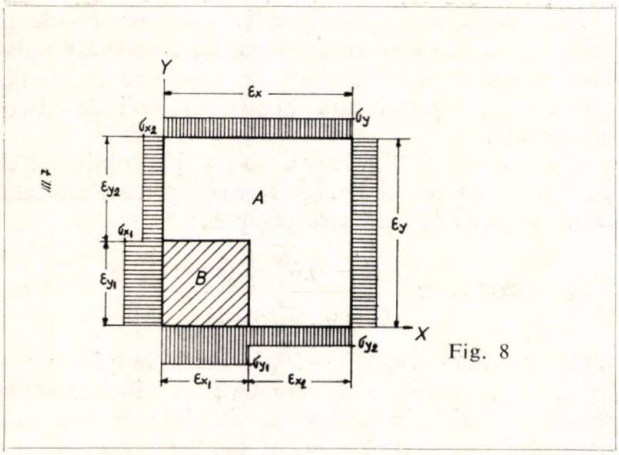


Fig. 8

coincid. Relaţiile de calcul pentru modulul de elasticitate complex al compozitului sînt de forma:

$$E_A^* = E_1^* \frac{1 + (R-1)\left(1-\lambda_2^2\right)}{1 + (R-1)\left[1 - \lambda_2^2\,(1-\lambda_2)\right]} \tag{28}$$

$$E_B^* = E_1^* \frac{1 + (R-1)\lambda_2\left(1-\lambda_2^2\right)}{1 + (R-1)\,\lambda_2}$$

dacă componentul „1" este faza dispersă şi, respectiv:

$$E_A^* = E_2^* \frac{1 + (R-1)\lambda_1^2}{1 + (R-1)\lambda_1^2(1-\lambda_1)} \tag{28'}$$

$$E_B^* = E_2^* \frac{1 + (R-1)\left[1 - \lambda_1\left(1-\lambda_1^2\right)\right]}{1 + (R-1)(1-\lambda_1)}$$

dacă componentul „2" este faza dispersă; λ_1^3, λ_2^3 sînt fracţiile de volum corespunzătoare celor doi componenţi, iar $R = E_1^*/E_2^*$.

O perfecţionare remarcabilă a unor astfel de modele este reprezentată de modelele propuse de Sobotka [140] şi, respectiv, Pakula, Kryszewski şi Pluta [59, 141—143].

Atunci cînd se foloseşte „modelul bidimensional", relaţiile de calcul sînt de forma:

$$\begin{aligned} E_{11}^* &= H\,[\beta S_1 P_1 + (1-\beta)C_1 H + \beta(S_2 - \alpha C_2)P_2], \\ E_{12}^* &= E_{21}^* = H\,\{\beta S_1 R_1 + [\alpha + (1-\alpha)(1-\beta)]\,HC_2 + \\ &\quad + \beta(S_2 - \alpha C_2)R_2\}^{-1}, \\ E_{22}^* &= H\,\{\alpha S_1 R_2 + (1-\alpha)C_1 H + \alpha(S_2 - \beta C_2)\,R_1\}^{-1}, \end{aligned} \tag{29}$$

unde P_1, P_2, R_1, R_2, H sînt funcţii bine definite de modulii de elasticitate complecşi ai componenţilor şi parametrii α, β ai modelului.

„Modelele tridimensionale" de tip Pakula, Kryszewski şi Pluta permit o aproximare superioară a datelor experimentale (fig. 9). Într-adevăr, caracterul tridimensional al distribuţiei tensiunilor şi deformaţiilor se apropie de cazul compozitelor reale. În mod corespunzător, relaţiile de calcul pentru proprietăţile mecanice ale compozitului sînt mai complicate, şi anume:

$$\begin{aligned} E_{11}^* = E_{22}^* = \Big\{ &(1-\beta)C_{11} + \beta C_{11}P + C_{12}\left[(1-\beta)\frac{\alpha\beta C_{11}}{C_{11}+C_{22}} + \right. \\ &+ \beta(1-\alpha)(1-\beta)\Big]R + C_{12}(1-\beta)\frac{\alpha\beta C_{11}}{C_{11}+C_{12}} + \\ &\left. + \alpha(1-\beta)^2\right]P_1\Big\}^{-1}, \\ E_{12}^* = E_{21}^* = \Big\{ &C_{12}\left[\beta + (1-\beta)^2 + \frac{(1-\beta)\alpha\beta C_{12}}{C_{11}+C_{12}}\right] + \\ &+ \beta C_{11}R + C_{12}P\left[(1-\beta)\frac{\alpha\beta C_{11}}{C_{11}+C_{12}} + \beta(1-\alpha)(1-\beta)\right] + \\ &+ C_{12}P_1\left[(1-\beta)\frac{\alpha\beta C_{11}}{C_{11}+C_{12}} + \alpha(1-\beta)^2\right]\Big\}^{-1}, \\ E_{13}^* = E_{31}^* = E_{23}^* = E_{32}^* = \Big\{ &C_{12}\left[\beta + (1-\alpha)(1-\beta) + \right. \\ &+ \frac{(1-\beta)\alpha\beta C_{12}}{C_{12}+C_{11}}\Big] + \beta C_{11}U + C_{21}U\left[(1-\beta)\frac{\alpha\beta C_{11}}{C_{11}+C_{12}} + \right. \\ &+ \beta(1-\alpha)(1-\beta)\Big] + C_{12}U_1\left[(1-\beta)\frac{\alpha\beta C_{11}}{C_{11}+C_{12}} + \right. \\ &\left. + (1-\beta)^2\right]\Big\}^{-1}, \end{aligned} \tag{30}$$

unde P, R, U, U_1, P_1 se exprimă prin funcţii date de proprietăţile mecanice ale componenţilor şi parametrii α, β ai modelului.

Analiza numerică comparativă a modelelor de tip Takayanagi, respectiv a modelelor bi- şi tridimensionale pune în evidenţă o mai bună concordanţă a acestora din urmă cu datele experimentale, precum şi posibilitatea punerii în evidenţă a efectului inversiunii fazelor.

Succesele înregistrate iniţial prin aplicarea principiului de corespondenţă „elasticitate-vîscoelasticitate" pentru modele relativ simple de compozite au ridicat în mod firesc chestiunea evaluării riguroase a domeniului posibil de aplicare. Fundamentarea convingătoare din punctul de vedere al mecanicii mediilor continue atît a domeniului, cît şi a modului de aplicare a acestui principiu se datoreşte lui Hashin [144—147] şi, respectiv, Schapery [148, 149].

Pe baza acestor date, Levin [150], aplică principiul de corespondenţă relaţiilor lui Hashin

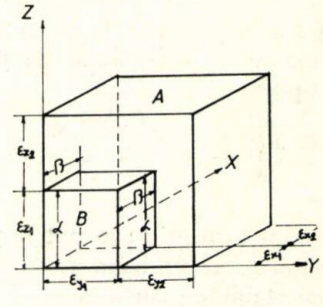


Fig. 9

și Shtrikman, obținînd evaluări ale modulului de vîscoelasticitate la forfecare.

Christensen, urmărind stabilirea de limite pentru modulul de elasticitate complex în cazul compozitelor macroscopic omogene și izotrope, formate din componenți cu comportare liniar vîscoelastică, utilizează principii de minimum corespunzătoare vîscoelasticității liniare [151]. Astfel, relațiile lui Hashin obținute pentru compozite cu componenți elastici, capătă în cazul componenților liniar vîscoelastici forma [152]:

$$K^*/K_m^* = 1 + \frac{3(1-\nu_m^*)(K_d^*/K_m - 1)v}{2(1-2\nu_m^*) + (1+\nu_m^*)[K_d^*/K_m^* - (K_d^*/K_m^* - 1)v]} \tag{31}$$

și, respectiv:

$$G^*/G_m^* = 1 - \frac{15(1-\nu_m^*)(1-G_d^*/G_m^*)v}{(7-5\nu_m^*) + 2(4-5\nu_m^*)G_d^*/G_m^*}, \quad v \ll 1 \tag{31'}$$

$$G/G_m^* = 1 - \frac{(1-G_m^*/G_d^*)[(7-5\nu_m^*) + 2(4-5\nu_m^*)G_d^*/G_m^*]}{15(1-\nu_m^*)}(1-v),$$

$$1 - v \ll 1$$

unde K^*, G^*, respectiv K_m^*, G_m^* și K_d^*, G_d^* sînt modulii de elasticitate complecși ai compozitului, matricei și fazei disperse (de fracție de volum v).

Limitările inerente relațiilor pentru modulul de elasticitate la forfecare complex pot fi depășite în anumite cazuri particulare (incluziuni rigide sau goluri). Analiza detaliată a acestor situații furnizează criterii de evaluare utile. În sfîrșit, se arată că, în mod natural, în cazul matricei lichide se regăsesc relațiile lui Einstein.

Rezultatele lui Christensen sînt completate de către R o s c o e [153], care nu face precizări asupra distribuției și geometriei componenților cu comportare liniar vîscoelastică. Limitele inferioare extreme stabilite în acest caz pentru părțile reală (M'), respectiv imaginară (M'') ale modulului de elasticitate complex M^* ($= M' + iM''$) sînt de forma:

$$M' \geqslant \left[\sum_{r=1}^{n} v_r/M_r'\right]^{-1}, \quad M'' \geqslant \left[\sum_{r=1}^{n} v_r/M_r''\right]^{-1}, \tag{32}$$

unde $M' = G'$ sau K', iar $M'' = G''$ sau K''. Pe de altă parte, pentru complianțe exis ă relațiile:

$$J' \geqslant \left[\sum_{r=1}^{n} v_r/J_r'\right]^{-1}, \quad J'' \geqslant \left[\sum_{r=1}^{n} v_r/J_r''\right]^{-1}, \tag{32'}$$

astfel încît pentru limita superioară a componentelor modulului de elasticitate complex se pot scrie relații de tipul:

$$G' \leqslant 1\Big/\left\{\left[\sum_{r=1}^{n} v_r/J_r'\right]^{-2} + \left[\sum_{r=1}^{n} v_r/J''\right]^{-2}\right\} - \left[\sum_{r=1}^{n} v_r/G_r''\right]^{-2} \tag{33}$$

Limitele menționate pot fi completate cu restricții suplimentare, utilizînd relații de calcul corespunzătoare stabilite pentru compozite cu morfologie identică, dar cu componenți elastici [154].

2.b. Aplicarea principiului de corespondență relațiilor de tip Kerner și, respectiv, Budiansky stabilite în cazul compozitelor cu componenți elastici conduce la expresii utile pentru modulii de vîscoelasticitate.

U e m u r a și T a k a y a n a g y [83] obțin astfel, pe vaza unei relații de tip Kerner, pentru modulul de elasticitate la forfecare complex:

$$G^* = G_m^* \frac{(1-v)G_m^* + (\alpha+v)G_d^*}{(1+\alpha v)G_m^* + \alpha(1-v)G_d^*} \tag{34}$$

unde $\alpha = 2(4-5\nu_m)/(7-5\nu_m)$. Dacă în plus $\nu^* = \nu_m^* = \nu$, relația (34) conduce la binecunoscuta relație a lui T a k a y a n a g i [26]. Pe de altă parte, Z i e g e l și R o m a n o v [155, 156] propun includerea în relația [34] a unui parametru de interacțiune B, în scopul unei mai corecte aprecieri a gradului de concordanță a datelor experimentale cu relația-model.

M i n s t e r [157] obține în mod riguros, pe baza rezultatelor lui Budiansky, relații de calcul pentru modulii complecși. În cazul a doi componenți, aceste relații sînt de forma:

$$1/G^* = 1/G_m^* + (1 + G_d^*/G_m^*)\,v_d/[G^* + \beta^*(G_d^* - G^*)],$$
$$1/K^* = 1/K_m^* + (1 - K_d^*/K_m^*)\,v_d/[K^* + \alpha^*(K_d^* - K^*)], \tag{35}$$

unde $\alpha^* = 3K^*/(3K^* + 4G^*)$, $\beta^* = 6(K^* + 2G^*)/5(3K^* + 4G^*)$. Evident, pentru compararea acestor relații cu datele experimentale trebuie avut în vedere că $G^* = G' + iG''$, iar $K^* = K' + iK''$.

2. c. Evaluări cantitat iveale componentelor modulului complex au fost obținute, pe baza interpretării unui mare număr de date experimentale, de către N i e l s e n, L e w i s și L e e [30, 39, 84, 85, 158–161].

Analiza formei generale a ecuației Halpin-Tsai pentru compozitele cu componenți elastici conduce la modificarea corespunzătoare în cazul compozitelor polimerice [23]. O primă modificare este conținută în forma expresiei pentru modulul de elasticitate dinamic:

$$M' = M_1'(1 + ABv_2)/(1 - B\psi v_2) \tag{36}$$

unde $A = k_E - 1$(k_E: parametrul lui Einstein), $B = (M_2'/M_1' - 1)(M_2'/M_1' + A)^{-1}$; $\psi = [1 + (1-V)/V^2]v_2$ este un parametru determinat, în general de forma particulelor fazei disperse respectiv de valoarea maximă V a concentrației de volum v_2 a fazei disperse; $M = G$, K sau E.

În plus, pentru evaluarea pierderilor mecanice se propune într-o primă aproximație relația [158]:

$$\Delta = v_1\Delta_1 \tag{37}$$

unde Δ_1 sînt pierderile mecanice în matricea de concentrație de volum v_1. În sfîrșit, este luat în considerare efectul inversiunii fazelor prin relația [39, 159]:

$$\log M' = v_u \log M_U + v_L \log M_L \tag{38}$$

unde M_U', M'_L sînt componentele elastice ale modulului complex pentru limitele superioară și, respectiv, inferioară, iar v_U, v_L sînt concentrațiile de volum convenționale.

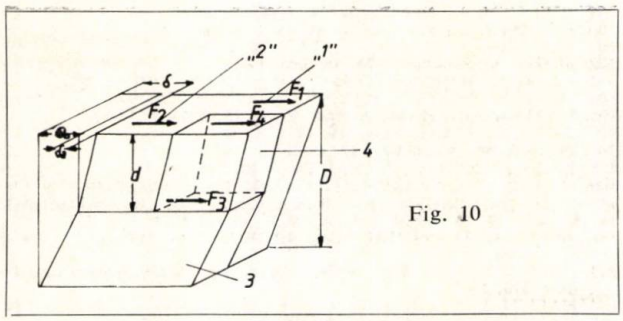


Fig. 10

În cazul în care faza dispersă cuprinde şi aglomerări de particule, sînt propuse relaţiile [161]:

$$M' = M'_1[(1 + A'B'v'_2)(1 + A''B''v''_2)(1 + A'''B'''v'''_3)\ldots]\cdot \cdot(1 - B\psi v_2)^{-1}, \tag{39}$$

unde:

$$v_1 + v_2(= v'_2 + v''_2 + v'''_3 + \ldots) = 1,$$

$$A' = k'_E - 1, \quad A'' = k''_E - 1, \quad A''' = k'''_E - 1, \ldots,$$

$$B' = (M'_2/M'_1 - 1)(M'_2/M'_1 + A')^{-1}$$

$$B'' = (M''_2/M''_1 - 1)(M''_2/M''_1 + A'')^{-1},$$

$$B'''_2 = (M'''_2/M'''_1 - 1)(M'''_2/M'''_1 + A''')\ldots \text{etc.}$$

Se iau astfel în considerare fracţiile de volum ale particulelor independente (v'_2), respectiv ale aglomerărilor de cîte două (v''_2), trei (v'''_2) etc. particule. Pierderile mecanice pentru compozit se calculează pe baza relaţiei [161]:

$$\Delta = \Delta_m(1 + Kv_d^2)\, v_m \tag{40}$$

unde Δ_m reprezintă pierderile mecanice în matrice, iar K este un parametru care depinde atît de natura suprafeţei particulelor fazei disperse cît şi de temperatură.

2. d. Alte modelări utile pentru diferite cazuri specifice de compozite polimerice cu componenţi vîscoelastici sînt propuse de Z o r l l [162], Gray şi Mc Crum [163], respectiv C h e n [164].

În cazul unui compozit cu matrice elastomerică în care se află dispersate particule rigide, Z o r l l [162] propune un model de calcul (fig. 10) pentru proprietăţile vîscoelastice ale compozitului pe baza unor relaţii de forma:

$$G' = G'_m\, Re\,(f) - G''_m I_m\,(f)$$

$$G'' = G''_m\, Re\,(f) + G'_m I_m\,(f) \tag{41}$$

unde $Re(f) = 1 + 2v_d^{2/3}(1 - v_d^{1/3})$.

Pe de altă parte, în cadrul modelului se obţin evaluări ale deplasării temperaturii pentru care modulul de pierderi prezintă un maximum.

Relaţiile lui G r a y şi M c C r u m [163] reprezintă o lege de tip logaritmic pentru modulii complecşi:

$$\log G^* = v_d \log G^*_d + v_m \log G^*_m \tag{42}$$

care în aproximaţia respectivă se reduce la relaţiile tipice:

$$\log G' = v_d \log G'_d + v_m \log G'_m$$

$$\Lambda = v_d\Lambda_d + v_m\Lambda_m, \tag{43}$$

unde pierderile mecanice sînt măsurate prin decrementii logaritmici în cazul oscilaţiilor de torsiune.

În sfîrşit, C h e n [164], abordînd problema în cazul foarte general al unei comportări liniar vîscoelastice oarecare, foloseşte metoda operatorilor diferenţiali în cazul unui compozit cu o matrice liniar vîscoelastică în care se află faza dispersă sub forma unor sfere de material liniar vîscoelastic. Rezultatele finale sînt exprimate în acest caz sub o formă operaţională şi furnizează „parametrii" de forfecare şi, respectiv, de volum. Este interesant de menţionat că luarea în considerare a unei tensiuni interfazice afectează exclusiv parametrul de forfecare.

Evaluările prezentate corespunzător atît modelării proprietăţilor elastice, cît şi a celor vîscoelastice conţin, de regulă, referiri mai mult sau mai puţin explicite la proprietăţile mecanice ale stratului interfazic.

Datele experimentale şi îndeosebi rezultatele cele mai recente subliniază cu insistenţă necesitatea luării în considerare a efectului stratului interfazic pe baza înţelegerii proceselor fizico-chimice implicate de formarea şi istoria lui. Mai mult, devine clar că tipul concret al acestui strat pentru componenţi daţi trebuie să intervină sub o formă raţională în evaluarea proprietăţilor mecanice ale compozitului împreună cu ceilalţi parametri menţionaţi în mod obişnuit în astfel de evaluări. Formularea principiului general de corespondenţă „temperatură-timp" (frecvenţă)-concentraţie" al lui L i p a t o v [166—173], precum şi rezultatele interesante ale lui L i n d e n m e y e r [172] asupra unor implicaţii fundamentale în evaluarea proprietăţilor mecanice ale compozitelor reflectă astfel consecinţele practice ale abordării problemei din punctul de vedere al unor principii reologice mai generale.

Bibliografie

1. DOBRESCU, V. şi PAVEN, H., Rev. Chim. **30**, nr. 10 1979, p. 959.
2. DOBRESCU, V., Rev. Chim. **30**, nr. 11 1979, p. 1065.
3. HOLLIDAY, L. (ed.), Composite Materials, Elsevier, Amsterdam, 1966.
4. BROUTMAN, L. J., KROCK, R. H. (eds.), Modern Composite Materials, Addison Wesley, Reading, 1967.
5. ASHTON, J. E., HALPIN, J. C., PETIT, P. H., Primer on Composite Materials, Technomic, Westport, 1969.
6. NIELSEN, L. E., Mechanical Properties of Polymers and Composites Marcel Dekker, New York, 1974.
7. SENDECKIJ, G. P. (ed.), Mechanics of Composite Materials, Academic Press, New York, 1974.
8. MASCIA, L., The Role of Additives in Plastics, Edward Arnold, London, 1974.
9. JONES, R. M., Mechanics of Composite Materials, Mc Graw-Hill, New York, 1975.
10. VINSON, T. K., CHOU, T. W., Composite Materials and their Use in Structures, Appl. Sci. Publ., London, 1975.
11. HUTTON, J. F., PEARSON, J. R. A., WALTERS, K. (eds.), Theoretical Rheology, Appl. Sci. Publ., London, 1975.
12. ACHENBACH, J. D., A Theory of Elasticity with Microstructure for Directionally Reinforced Composites, Springer Verlag, Wien, 1975.
13. HERAKOVICH, C. T. (ed), Inelastic Behavior of Composite Materials, ASTM, New York, 1975.
14. MANSON, J. A., SPERLING, L. H., Polymer Blends and Composites, Plenum, New York, 1976.
15. NEMAT-NASSER, S. (ed.), Mechanics Today, 3, Pergamon, London, 1976.
16. BUCKNALL, C. B., Toughened Plastics, Appl. Sci. Publ., London, 1977.
17. SCHERMERGOR, T. D., Teorija Uprugosti Mikroneodnorodnih Sred, Nauka, Moskva, 1977.
18. RICHARDSON, M. O. W. (ed.), Polymer Engineering Composites, Appl. Sci. Publ., London, 1977.
19. LIPATOV, YU. S., Fiziceskaia Himija Napolnenih Polimerov, Himijy, Moskva, 1977.

20. PAUL, D. R., NEWMAN, S. (eds.), Polymer Blends, Academic Press, New York, 1978.
21. KAUSCH, H. H., Polymer Fracture, Springer Verlag, Berlin, 1978.
22. GUL, V. E., KULEZNEV, V. N. Struktura i Mehaniceskie Svoistva Polimerov, Vissaia Scola, Moskva, 1979.
23. MALMEISTER, A. K., DZENE, I YA., MOLCIANOV, YU. M., FAITELSON, L. A. (eds.), Struktura i Svoistva Polimernih Materialov, Zinatne, Riga, 1979.
24. COOPER, S. L., ESTES, G. M. (eds.), Multiphase Polymers, A.C.S., Washington, 1979.
25. CHRISTENSEN, R. M., Mechanics of Composite Materials, John Wiley, New York, 1979.
26. TSAI, S. W., HAHN H. T., Introduction to Composite Materials, Technomic, Westport, 1980.
27. HILL, R., J. Mech. Phys. Solids, **11**, 1963 p. 357.
28. HASHIN, Z., Appl. Mech. Rev. **17**, 1964, p. 1.
29. HILL, R., J. Mech. Phys. Solids; **13**, 1965, p. 213.
30. NIELSEN, L. E., J. Compos. Mater., **1**, 1967, p. 100.
31. SCHAPERY, R. A., J. Compos. Mater., **1**, 1967, p. 228.
32. ROSEN, S. L., Polym. Eng. Sci., **7**, 1967, p. 115.
33. BOHN, L, Rubber Chem. Tech., **41**, 1968, p. 495.
34. FRANK, F. C., Proc. Roy. Soc. Lond., A **319**, 1970, p. 127.
35. RUSU, M., FELDMAN, D., Mater. plast., 1970, p. 521.
36. HALPIN, J. C., NICOLAIS, L., La Chim. Ind., 7, 1971, p. 173.
37. SHEN, M., BEVER, M. B., J. Mater. Sci. 7, 1972, p. 741.
38. DICKIE, R. A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1973, p. 45.
39. NIELSEN, L. E., Rheol. Acta, **13**, 1974, p. 86.
40. BEVER, M. B., SHEN, M., Mater. Sci. Eng., **15**, 1974, p. 145.
41. BOLOTIN, V. V., Meh. polim., 1975, p. 126.
42. HALPIN, J. C., Polym. Eng. Sci., **15**, 1975, p. 132.
43. NICOLAIS, L., Polym. Eng. Sci., **15**, 1975, p. 137.
44. KARDOS, J. L., RAISONI, J., Polym. Eng. Sci., **15**, 1975, p. 183.
45. LINDENMEYER, P., Polym. Eng. Sci., **15**, 1975, p. 236.
46. CHARRIER, J. M., Polym. Eng. Sci., **15**, 1975, p. 731.
47. HILLING, W. B., Science, **191**, 1976, p. 733.
48. AGGARWAL, S. L., Polymer, **17**, 1976, p. 938.
49. SPERLING, L. H., Polym. Eng. Sci., **16**, 1976, p. 87.
50. HALE, D. K., J. Mater. Sci., **11**, 1976, p. 205.
51. SAMUELS, R. J., Polym. Eng. Sci., **16**, 1976, p. 327.
52. SEFERIS, J. C., Mc CULLOUGH R. L., SAMULES R. J., Polym. Eng. Sci., **16**, 1976, p. 334.
53. HALPIN, J. C., HARDOS, T., Polym. Eng. Sci., **16**, 1976, p. 344.
54. ATKIN, R. J., CRAINE, R. E., Quart. J. Mech. Appl. Math., **29** 1976, p. 209.
55. KAUSCH, H. H., Angev. Makromol. Chem., **60/61**, 1977, p. 139.
56. LIPATOV, YU. S., Adv. Polym. Sci., **22**, 1977, p. 1.
57. DICKIE, R. A., în ref. 18.
58. RICHARDSON, M. O. W., în ref. 18.
59. PAKULA, T., KRUSZEWSKI, M., Plaste Kautsch., **24**, 1977, p. 761.
60. SHEN, M., KAWAI, H., A.I.Ch.E. Journal, **24**, 1978, p. 1.
61. MAGRYTA, J., GACZYNSKI, R., Polymery, **18**, 1978, p. 347.
62. ENIKOLOPIJAN, N. S., J. Vses. Him. o-va im. D. I. Mendeleeva, **23**, 1978, p. 243.
63. URJUMȚEV, YU. S., J. Vses. Him. o-va im. D. I. Mendeleeva, **23**, 1978, p. 310.
64. DICKIE, R. A., în ref. 20.
65. MALMEISTER, K., TAMUJ, W. P., Plaste Kautsch, **25**, 1978, p. 503.
66. VELDKAMP, J. D. B., J. Phys. D.: Appl. Phys., **12**, 1979, p. 1375.
67. SCHMIDT, B. J., Angew. Chem., **91**, 1979, p. 286.
68. MORLEY, J. G., Contemp. Phys., **20**, 1979, p. 239.
69. VOIGT, W., Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Berlin, 1910.
70. REUSS, A., Z. Angew. Math. Mech., **9**, 1929, p. 49.
71. BISHOP, J., HILL R., Phil. Mag., **42**, 1951, p. 414, 1289.
72. HILL, R. Proc. Phys. Soc. (London), A **65**, 1952, p. 349.
73. PAUL, B., Trans. A.I.M.E., **218**, 1960, p. 36.
74. HASHIN, Z., SHTRIKMAN, S., J. Franklin Inst., **271**, 1961, p. 336.
75. HASHIN, Z., SHTRIKMAN, S., J. Mech. Phys. Solids, **10**, 1962, p. 335.
76. HASHIN, Z., SHTRIKMAN, S., J. Mech. Phys. Solids, **11**, 1963, p. 127.
77. HILL, R., J. Appl. Mech., **29** E, 1962, p. 143.
78. HASHIN, Z., Trans. Soc. Rheol., **9**, 1965, p. 381.
79. WALPOLE, L. J., J. Mech. Phys. Solids, **14**, 1966, p. 151.
80. WALPOLE, L. J., J. Mech. Phys. Solids, **14**, 1966, p. 289.
81. WANG, F.F.Y., Mater. Sci. Eng., **7**, 1971, p. 109.
82. KERNER, E. H., Proc. Phys. Soc., B **69**, 1956, p. 808.
83. UEMURA, S., TAKAYANAGI, M., J. Appl. Polym. Sci, **10**, 1966, p. 113.
84. DICKIE, R. A., CHEUNG, M. F., NEWMAN, S., J. Appl. Polym. Sci, **17**, 1973, p. 65.
85. NIELSEN, L. E., J. Appl. Polym. Sci, Appl. Polym. Symp., **12**, 1969, p. 249.
86. LEWIS, T. B., NIELSEN, L. E., J. Appl. Polym. Sci, **14**, 1970, p. 1449.
87. VAN DER POEL, C., Rheol. Acta, **1**, 1958, p. 198.
88. SMITH, J. C., J. Res. Nat. Bur. Standards, **78** A, 1974, p. 355.
99. SMITH, J. C., J. Res. Nat. Bur. Standards, **79** A, 1975, p. 419.
80. SCHWARZL, F. R., BREE, H W., NEDERVEEN, C. G., SCHWIPPERT G. A., STRUIK, L.C.E., Van der Wal, C., Rheol. Acta, **5**, 1966, p. 270.
91. SCHWARZL, F. R., BREE, H. W., NEDERVEEN, C. J., în Proc. 4-th Int. Congr. Rheology, Vol. **3**, E.H. Lee, Ed. Providence, R.I., 1963, 241.
92. SCHWARZL, F. R., BREE, H. W., NEDERVEEN, C. J., în Proc. 5-th Int. Congr. Rheology, Vol. **3**, S. Onogi, Ed. Tokyo, 1970, p. 3.
93. PAYNE, A. R., J. Appl. Polym. Sci., **6**, 1962, p. 368.
94. SABIA, R., EIRICH, F. R., J. Polym. Sci., Part-A-2, 1964, p. 1909.
95. DICKIE, R. A., J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed. **14**, 1976, p. 2073.
96. BUDIANSKY, B., J. Mech. Phys. Solids, **13**, 1965, p. 223.
97. WALPOLE, L. J., J. Mech. Phys. Solids, **17**, 1969, p. 235.
98. EINSTEIN, A., Ann. Physik, **17**, 1905, p. 549.
99. EINSTEIN, A., Ann. Physik, **19**, 1906, p. 289.
100. EINSTEIN, A., Ann. Physik, **34**, 1911, p. 591.
101. EINSTEIN, A., Kolloid — Z., **27**, 1920, p. 137.
102. GUTH, E., Kolloid-Z., **74**, 1936, p. 147.
103. GUTH, E., SIMHA R., Gold O., Kolloid-Z., **74**, 1936, p. 266.
104. GUTH, E., GOLD, O., Phys. Rev., **53**, 1938, p. 322.
105. SMALLWOOD, H. M., J. Appl. Phys., **15**, 1944, p. 758.
106. GUTH, E., J. Appl. Phys., **14**, 1945, p. 20.
107. EILERS. M., Kolloid-Z., 97, 1941. p. 313.
108. BRINKMAN, H. C., J. Chem. Phys., **20**, 1952, p. 571.
109. NICHOLAS, T., FREUDENTHAL A. M. Rheol. Acta, **7**. 1968, p. 174.
110. SATO, Y., FURUKAWA J., Rubber Chem. Tech., **36**, 1963, p. 1081.
111. KERCI, G. M., IRGEN, L. A. Meh. polim., 1974, 3 p. 387.
112. KERCI. G. M., BUNIN, V. G., IRGEN, L. A., Meh. polim., 1974, 5. p. 816.
113. HERMANS, J. J., Proc. Nederl. Akad. Van Wetenschappen-Amsterdam, **370**, 1967, p. 1.
114. HALPIN, J. C., PAGANO N. J., J. Compos. Mater. **3**, 1969, p. 720.
115. HALPIN, J. C., J. Compos. Mater., **3**, 1969, p. 732.
116. HALPIN, J. C., JERINA, K., WHITNEY, J. M., J. Compos. Mater., **5**, 1971, p. 36.
117. HALPIN, J. C., KARDOS, J. L., J. Appl. Phys., **43**, 1972, p. 2235.
118. CORAN, A. Y., PATEL, R., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 1976, p. 3005.
119. MC LAUGHLIN, R., Int. J. Eng. Sci., **15**, 1977, p. 237.
120. WILLIS, J. R., J. Mech. Phys. Solids, **25**, 1977, p. 185.
121. LAWS, N., MC LAUGHLIN, R., J. Mech. Phys. Solids, **27**, 1979, p. 1
122. CHRISTENSEN, R. M., LO, K. H., J. Mech. Phys. Solids, **27**, 1979, p. 1
123. HILL, R., Proc Roy. Soc. (London), A **236**, 1972, p. 131.
124. OGDEN, R. W., J. Mech. Phys. Solids., **29**, 1974, p. 541.
125. TAKAYANAGI, M., HARIMA H., IWATA Y., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1963, p. 1.
126. TAKAYANAGI, M., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1963, p. 41.
127. FUJINO, K., OGAWA, Y., KAWAI, H. J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1964, p. 2147.
128. TAKAYANAGI, M., UEMURA, S., MINAMI, S., J. Polym. Sci. C **5**, 1964, p. 113.
129. TAKAYANAGI, M., Proc. Int. Con. Rheol. 4-th, E.H. Lee (Ed.), Vol. **1**, Wiley, New York, 1965, p. 161.
130. HORINO, T. OGAWA, Y., SOEN, T., KAWAI, H., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1965, p. 2261.
131. OKAMOTO, T., TAKAYANAGI, M., J. Polym. Sci., C **23**, 1968, p. 597
132. MATSUO, M., KWEI, T. K., KLEMPNER, D., FRISCH, H. L., Polym. Eng. Sci., **10**, 1970, p. 327.
133. MARINOV, P., Polym. Eng. Sci., **1**é, 1978, p. 335.
134. KRAUS, G., ROLLMAN, K., Macromolecules, **3**, 1970, p. 92.
135. KRAUS, G., ROLLMAN, K., in Multicomponent Polymer Systems, Gould (Ed.), A.C.S., Washington, 1971, p., 83
136. KAPLAN, D., TSCHOEGL, N. W., Polym. Eng. Sci., **14**, 1974, p. 43.
137. KRIGBAUM, W. R., ROE, R. J., SMITH, K. J., Polymer, **5**, 1964, p. 533.
138. BARENTSEN, W. M., Ph. D. Thesis, Eindhoven Univ., 1972.
139. HEIKENS, D., HOEN, N., BARENTSEN, W., PIET, P., LADAN, H., J. Polym. Sci., C **62**, 1978, p. 309.
140. SOBOTKA, Z., J. Macromolek. Sci.-Phys., B **5**, 1971, p. 393.
141. PAKULA, T., KRYSZEWSKI, M., GREBOWICZ, J., GALESKI, A. Polymer J., **6**, 1974, p. 84.
142. PAKULA, T., GALESKI, A., KRYSZEWSKI, M., J. Polym. Sci., C **42**, 1973, p. 753.
143. PAKULA, T., KRYSZEWSKI, M., PLUTA, E., Europ. Polym. J., **13**, 1977, p. 141.
144. HASHIN, Z., J. Appl. Mech., **32**, E, 1965, p. 630.
145. HASHIN, Z., A.I.A.A.J., **8**, 1966, p. 1411.
146. HASHIN, Z., Int. J. Solids Structures, **6**, 1970, p. 539.
147. HASHIN, Z., Int. J. Solids Structures, **6**, 1970, p. 797.
148. SCHAPERY, R. A., J. Compos. Mater., **1**, 1967, p. 228
149. SCHAPERY, R. A., în ref. 7.
150. LEVIN, V. M., Inj. J. Chem. Tv. Tela, **2**, 1968, p. 95.
151. CHRISTENSEN, R. M. Z. angew. Math. Phys., **29**, 1968, p. 233.
152. CHRISTENSEN, R. M., J. Mech., Phys. Solids, **17**, 1969, p. 23.
153. ROSCOE, R., J. Mech. Phys. Solids, **17**, 1969, p. 17.
154. ROSCOE, R., J. Mech. Phys. Solids, **20**, 1972, p. 91.
155. ZIEGEL, K. D., ROMANOV, A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1973, p. 1133.
156. ZIEGEL, K. D., ROMANOV, A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1973, p. 1199.
157. MINSTER, J., Acta tech. C.S.A.V., **18**, 1973, p. 45.
158. NIELSEN, L. E., J. Appl. Phys., **41**, 1970, p. 4626.
159. NIELSEN, L. E., Chemitech., **4**, 1978, p. 486.
160. LEE, B. J., NIELSEN, L. E., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **15**, 1977, p. 683.
161. NIELSEN, L. E., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **17**, 1979, p. 1897
162. ZORLL, U., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 1966, p. 1315.
163. GRAY, R. W., MC CRUM N. G., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **7**, 1969, p. 1329.
164. CHEN, Y. T., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **11**, 1973, p. 2013.
165. ȚAREV, YU. S., LIPATOV, YU. S., Visokomolek. Soed., **12** A, 1970, p. 282.
166. LIPATOV, YU. S., ROSOVITSKI, V. F., BABICI, V. E., Visokomolek. Soed., **19** A, 1979, p. 512.
167. LIPATOV, YU. S., BABICI, V. F., KORJUK, N. I., Visokomolek. Soed., **16** A, 1974, p. 1629.
168. LIPATOV, YU. S., Pure Appl. Chem., **43**, 1975, p. 273.
169. LIPATOV, YU. S., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **61**, 1977, p. 369.
170. LIPATOV, YU. S., Visokomolek. Soed., **20** A, 1978, p. 3.
171. LIPATOV, YU. S., SIFRIN, V. V., ROSOVITSKI, V. E., Visokomolek. Soed., **20** A, 1978, p. 777.
172. LINDENMEYER, P. H., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **64**, 1978, p. 181

Intrat în redacție: 5. I. 1981

IOAN IBĂNESCU

Studii experimentale privind hidrodinamica stratului străpuns-fluidizat format din granule nesferice

C. Z. 66.096.5

S-a făcut un studiu comparativ privind căderea de presiune, respectiv a consumului de energie la următoarele tehnici de contactare solid — gaz: strat fluidizat, strat străpuns și strat străpuns — fluidizat. Datele experimentale au dus la concluzia că tehnica stratului străpuns — fluidizat necesită cel mai mic consum de energie. Totodată la stratul străpuns — fluidizat crește viteza de recirculare a granulelor cu efecte favorabile asupra transferului de căldură și de masă. S-a lucrat cu granule nesferice de polietilentereftalat cu dimensiunile de 6×6×2,3 mm.

A comparative study was accomplished on drag reduction and energy consumption during the following procedures of gas-solid contacting: fluidized, spouted and spouted-fluidized beds. The experimental data led to the conclusion that the spouted-fluidized bed requires the lowest energy consumption. At the same time, for the fluidized bed, the circulation rate of gases increases, with favourable effects on heat and mass transfer. For the experiments, unspherical grains (6× 6 × 2,3 mm) of polyethylene-terephthalate have been used.

Проведено сравнительное изучение перепада давления, соответственно снижения расхода энергии, для следующих видов контактирования: псевдокипящий слой, проникнутый слой и псевдокипящий проникнутый слой. Экспериментальные данные привели к заключению, что техника псевдокипящего проникнутого слоя требует наименьшего расхода энергии. Одновременно при этой технике возрастает скорость рециркуляции гранул, что оказывает положительное влияние на передачу тепла и массы. Опыты проводились на несферических гранулах полиэтилентерефталата с размерами 6×6×2,3.

Unul dintre factorii de bază în realizarea proceselor de transfer de căldură și de masă este și starea de mișcare a fazelor între care se face transferul. Contactul între o masă de granule și un gaz în mișcare poate fi realizat în mai multe moduri, cum ar fi, de exemplu, în strat fix, strat mobil, strat fluidizat, strat străpuns. Tehnica cea mai nouă de contactare solid-gaz, utilizată deja în industrie, este „*tehnica stratului străpuns*" [1, 3]. O variantă a acestei tehnici este „stratul străpuns-fluidizat" [2, 4, 5].

Tehnica stratului străpuns-fluidizat constă dintr-o străpungere axială a stratului granular de către un jet de gaz și o fluidizare realizată simultan cu ajutorul gazului introdus prin pereții perforați ai conului de recirculare din cadrul stratului străpuns. Un domeniu adecvat de utilizare a acestei tehnici este uscarea materialelor granulare, care necesită o mișcare intensă, de mare ritmicitate, pentru a înlătura fenomenele de lipire și aglomerare a particulelor. Materialele plastice granulate, în faza de precristalizare din procesul uscării, se înmoaie. Apare imediat riscul lipirii granulelor, cu formare de dopuri, care înfundă conductele de transport la buncăre sau extrudere.

Dr. ing. IOAN IBĂNESCU, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Stratul străpuns-fluidizat, prin structura sa, face ca atît granulele din zona centrală, cît și cele din zona inelară de la stratul străpuns, să fie mai mobile, volumul golurilor mai mare, iar rezistența mecanică, de structură a stratului, mai scăzură. Creșterea stării de mișcare a granulelor împiedică aglomerarea lor și asigură, în același timp, un ritm superior de recirculare.

Lucrarea se axează pe unele aspecte hidrodinamice ale stratului străpuns-fluidizat. Astfel, s-a urmărit variația căderii de presiune și a vitezei minime de străpungere-fluidizare în comparație cu variația acelorași mărimi la straturile străpuns și fluidizat, în funcție de viteza fictivă a gazului și de înălțimea stratului granular.

Scopul studiului a fost de a se vedea care dintre cele trei tehnici de contactare solid-gaz necesită cel mai redus consum de energie și care dintre ele ar putea avea cele mai favorabile efecte asupra transferului de masă și de căldură. În plus, mecanismul hidrodinamic al stratului străpuns-fluidizat este studiat mai puțin, față de avantajele care se întrevăd în folosirea lui ca mijloc de punere în contact a unei faze solide cu o fază fluidă.

Tehnica experimentală

Ca agent de străpungere și fluidizare s-a folosit aer cu temperatura de 30°C, iar ca material, polietilentereftalat (PET) sub formă de granule paralelipipedice cu laturile de $6\times6\times2{,}3$ mm. Comportarea hidrodinamică a acestui material granular, în cazul utilizării tehnicii stratului străpuns, se găsește în lucrările [6, 7].

Încercările experimentale s-au făcut pe o instalație-pilot, a cărei schemă este redată în figura 1.

Instalația permite, cu ajutorul unor clapete de obturare, să se lucreze separat sau cuplat cu oricare din tehnicile de contactare solid-gaz amintite mai înainte. Ea constă dintr-o coloană de sticlă cu diametrul $D = 190$ mm și înălțimea $H = 1000$ mm, prevăzută la partea inferioară cu un trunchi de con perforat. Diametrul racordului de intrare a aerului la baza mică a conului perforat $d = 33$ mm; unghiul conului $\alpha = 60°$, iar materialul de construcție este plasă de sîrmă cu 144 ochiuri/cm^2.

Debitul de aer vehiculat de ventilatorul *1*, reglat de clapeta *2* și măsurat de tubul Pitot *3*, intră în distribuitorul *4*. Cînd se lucrează numai cu strat străpuns, clapetele *5* și *6* se închid și se deschide clapeta *7*. Aerul străbate axial, *8*, stratul de granule din coloana *8a*, trece peste tubul Pitot *3*, legat la micromanometrul *9*, ajunge în ciclonul *10*, de unde, purificat de praf, se evacuează în atmosferă.

Pentru a se obține fluidizarea stratului granular, se închide clapeta *7*, și se deschid clapetele *5* și *6*. Aerul pătrunde în camera de uniformizare a presiunii *11*, trece prin stratul granular *12*, cuprins între conul perforat *13* și grătarul de susținere a granulelor *14*, de unde pătrunde în stratul granular *15*, care urmează să fie fluidizat.

Cînd se urmărește realizarea stratului străpuns-fluidizat, se deschid complet clapetele *5*, *6* și *7*, iar debitul de aer se reglează numai de la clapeta *2*.

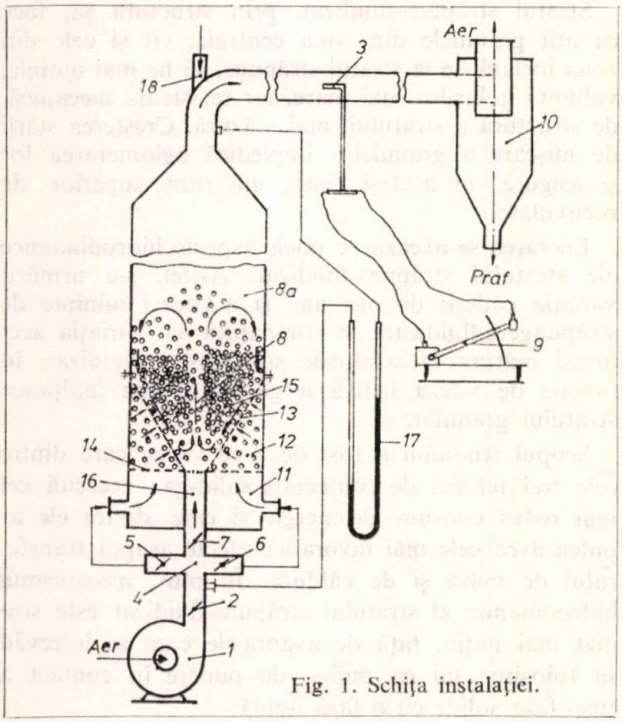


Fig. 1. Schița instalației.

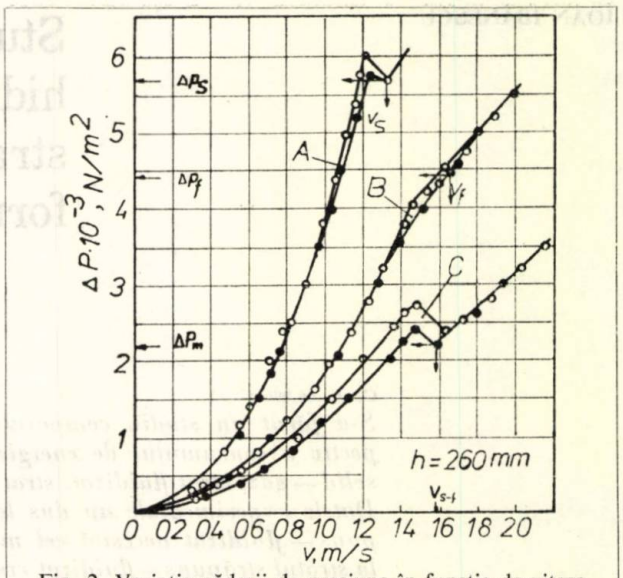


Fig. 2. Variația căderii de presiune în funcție de viteza fictivă:
O-debitul de aer crește; ● — debitul de aer scade.

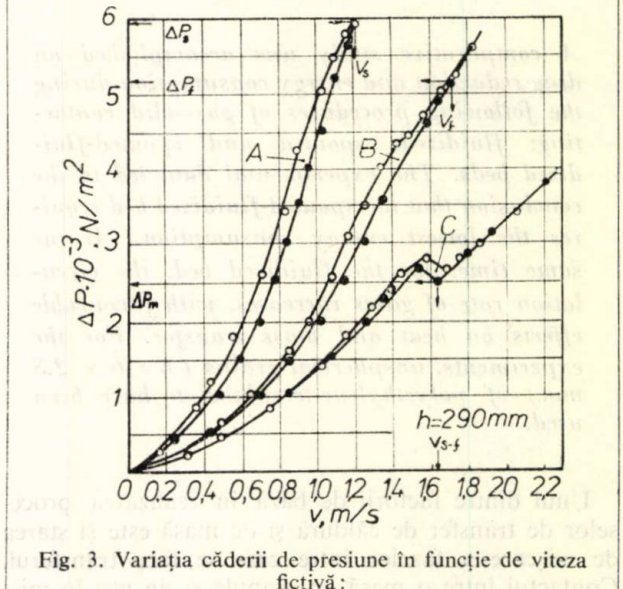


Fig. 3. Variația căderii de presiune în funcție de viteza fictivă:
O-debitul de aer crește; ● — debitul de aer scade.

În acest mod aerul generat de ventilator pătrunde în stratul de granule atît prin tubul central *16*, pentru a străpunge stratul, cît și prin pereții perforați ai conului *13*, pentru a-l fluidiza, creînd în acest fel stratul străpuns-fluidizat. Căderea de presiune s-a măsurat cu manometrul *17*.

După introducerea în coloană a materialului granular, prin racordul *18*, s-a urmărit în primul rînd variația căderii de presiune în funcție de viteza fictivă a gazului la stratul străpuns-fluidizat, apoi la cel străpuns și, în final, la stratul fluidizat.

S-au folosit în experimentare straturi granulare cu înălțimea, h, de: 230, 260, 290, 330 și 370 mm.

Rezultate experimentale și discuții

Rezultatele experimentale privind variația căderii de presiune ΔP în funcție de viteza fictivă v a gazului prin coloană sînt prezentate parțial în figurile 2—4.

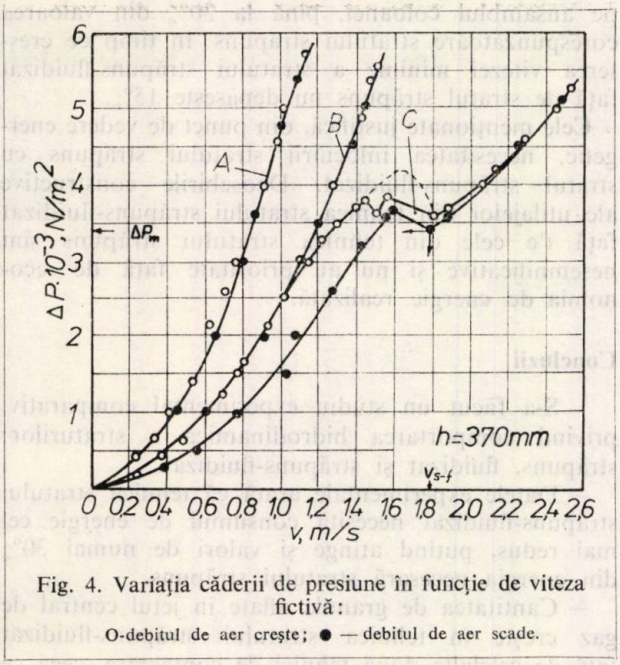


Fig. 4. Variația căderii de presiune în funcție de viteza fictivă:
O-debitul de aer crește; ● — debitul de aer scade.

În cadrul fiecărei figuri sînt trasate cîte trei perechi de curbe, notate cu *A*, *B* și *C*. Curbele notate cu *A* reprezintă variația căderii de presiune în cazul stratului străpuns, cele cu *B* la stratul fluidizat, iar cele cu *C* la stratul străpuns-fluidizat.

Din figurile 2—4 rezultă că variația căderii de presiune în funcție de viteza fictivă a gazului are loc în toate cazurile după aceeași lege. Ea crește pînă în momentul străpungerii sau al începutului fluidizării, scade imediat ce a avut loc străpungerea sau fluidizarea, după care, la o nouă creștere a vitezei gazului, începe din nou să crească. Fenomenul de formare și distrugere a bolților la granulele de formă paralelipipedică, semnalat în lucrările [6, 7], apare și în cazul stratului străpuns-fluidizat, dar de intensitate mai mică (fig. 4). Porțiunea din curba trasată cu linie întreruptă în figura 4 arată evoluția căderii de presiune în absența bolților, iar linia frîntă de sub ea marchează evoluția aceleiași mărimi în timpul formării bolților interne pe direcția jetului central.

Scăderea intensității procesului de formare și distrugere a bolților se explică prin faptul că fluxul de gaz dat pentru fluidizare face să crească porozitatea, respectiv să scadă rezistența de structură a stratului granular. Bolțile nu se pot dezvolta suficient de mult, deoarece nu mai dispun de structura de rezistență corespunzătoare menținerii lor în masa stratului granular.

Tot din figurile 2—4 mai rezultă că cele mai mari rezistențe hidraulice ΔP, apar la stratul străpuns (prin comparație cu celelalte două tehnici de contactare solid-gaz) pentru aceeași viteză fictivă a gazului. Valorile cele mai mici ale căderii de presiune s-au obținut în toate cazurile la stratul străpuns-fluidizat. Căderea de presiune la stratul fluidizat are valori cuprinse între cele ale stratului străpuns și cele ale stratului străpuns-fluidizat. De exemplu, la viteza fictivă $v = 1{,}2$ m/s din figura 2 corespund următoarele valori ale căderii de presiune; strat străpuns $\Delta P_s = 5750$ N/m²; strat fluidizat $\Delta P_f = 2700$ N/m²; strat străpuns-fluidizat $\Delta P_m = 2250$ N/m².

Fenomenul de histerezis care apare la micșorarea vitezei gazului, specific atît fluidizării, cît și stratului străpuns, se menține și la stratul străpuns-fluidizat, dar de întindere mult mai mică față de histerezisul de la coloanele care lucrează numai cu strat străpuns [6, 7]. Liniile din figurile 2—4 arată că suprafața histerezisului de la fluidizare sau străpungere este de același ordin de mărime sau chiar mai mică decît la străpungere-fluidizare. Aceasta se datorește faptului că determinările la straturile străpunse și fluidizate s-au făcut după ce se executau cele de la stratul străpuns-fluidizat. Stratul de granule rămîne cu un volum de goluri mai mare în urma acțiunii de străpungere-fluidizare, și atunci energia necesară dizlocării granulelor din strat scade.

Căderea de presiune corespunzătoare vitezei minime de străpungere-fluidizare (ΔP_m), în toate cazurile din lucrare, are valorile cele mai mici, deși compactitatea inițială a stratului era cea mai mare. Acest fapt arată că stratul străpuns-fluidizat necesită cel mai redus consum de energie pentru aducerea în stare de mișcare a granulelor. Dacă se compară căderile de presiune corespunzătoare vitezei minime de străpungere (ΔP_s), fluidizare (ΔP_f) și de străpungere-fluidizare (ΔP_m) din figura 2, rezultă că $\Delta P_f = 0{,}76\ \Delta P_s$ și $\Delta P_m = 0{,}38\ \Delta P_s$. Valorile medii calculate pentru mai multe înălțimi ale stratului granular au rezultat egale cu: $\Delta P_f = 0{,}80 \Delta P_s$ și, respectiv, $\Delta P_m = 0{,}31 \cdot \Delta P_s$. După alura curbelor din figura 4 se poate presupune că și la straturile granulare cu $h > 290$ mm căderile de presiune corespunzătoare vitezei minime de străpungere-fluidizare ating grade de scădere în jurul valorilor menționate. Curbele din figura 4 arată că stratul respectiv nu a putut fi nici străpuns, nici fluidizat, ci numai străpuns-fluidizat. Desigur, aceasta nu din cauză că straturile cu astfel de înălțimi nu pot fi străpunse, ci pentru că ventilatorul pentru trimiterea aerului în instalație nu a asigurat presiunea necesară. Devine evident faptul că prin tehnica stratului străpuns-fluidizat se pot prelucra cantități mai mari de material granular și, respectiv, performanțele utilajelor corespunzătoare vor fi superioare celorlalte tehnici de contactare solid-gaz.

Variația căderii de presiune (ΔP_m) în funcție de înălțimea h este redată în figura 5, din care rezultă că între cele două mărimi este o dependență liniară de forma: $\Delta P_m = 1{,}025 \cdot 10^3 h - 450$, N/m².

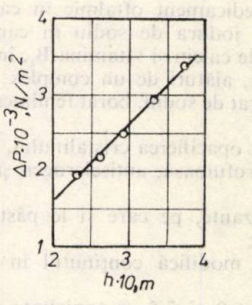


Fig. 5. Variația căderii de presiune în funcție de înălțimea stratului granular.

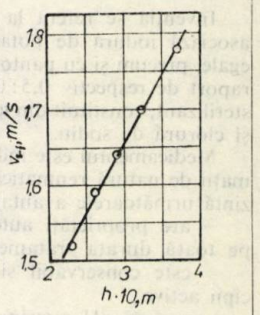


Fig. 6. Variația vitezei fictive a gazului în funcție de înălțimea stratului granular.

Viteza minimă de străpungere-fluidizare

Din figurile 2 şi 3 rezultă că viteza minimă de străpungere-fluidizare (v_{s-f}) are valoarea cuprinsă între viteza minimă de străpungere (v_s) şi viteza minimă de fluidizare (v_f), dar mai apropiată de viteza de fluidizare. Linia dreaptă din figura 6 arată dependenţa vitezei minime de străpungere-fluidizare (v_{s-f}) în funcţie de înălţimea stratului granular, h. Acestei linii îi corespunde ecuaţia $v_{s-f} = 1{,}8h + 1{,}1$, m/s.

Viteza minimă de străpungere este mai mică decît viteza minimă de străpungere-fluidizare, deoarece cantitatea de granule din zona centrală, aduse în mişcare ascendentă, este mult mai mică decît la străpungere-fluidizare. Compactitatea granulelor din zona inelară este mai mare în absenţa fluxului de gaz necesar fluidizării şi nu permite antrenarea unei mase mai mari de granule. La stratul străpuns-fluidizat gazul care pătrunde prin pereţii conului perforat (reper *14*, fig. 1) imprimă granulelor din zona inelară, în primul rînd, o mişcare de deplasare spre jetul central de străpungere. În al doilea rînd, micşorează compactitatea, respectiv structura de rezistenţă mecanică a zonei inelare, adică face ca stratul granular să capete o textură mai uşor de învins. Rezultatul comun al acestor două acţiuni se traduce printr-o cantitate mai mare de granule antrenate de jetul central. Cresc astfel diametrul zonei dizlocate şi debitul de gaz, respectiv viteza fictivă a lui. Vizual, s-a apreciat că jetul central în cazul stratului străpuns-fluidizat antrenează o cantitate dublă de granule faţă de jetul stratului străpuns.

Efectul favorabil al gazului de fluidizare intrat în coloană prin conul perforat explică şi căderea de presiune mică de la stratul străpuns-fluidizat. Dislocarea prealabilă a granulelor din stratul compact de către curentul de fluidizare, evidenţiată prin creşterea volumului liber şi a concentraţiei granulelor din zona centrală, face să scadă căderea de presiune, pe ansamblul coloanei, pînă la 30% din valoarea corespunzătoare stratului străpuns în timp ce creşterea vitezei minime a stratului străpuns-fluidizat faţă de stratul străpuns nu depăşeşte 15%.

Cele menţionate justifică, din punct de vedere energetic, necesitatea înlocuirii stratului străpuns cu stratul străpuns-fluidizat. Deosebirile constructive ale utilajelor din tehnica stratului străpuns-fluidizat faţă de cele din tehnica stratului străpuns sînt nesemnificative şi nu au prioritate faţă de economia de energie realizată.

Concluzii

— S-a făcut un studiu experimental comparativ, privind comportarea hidrodinamică a straturilor: străpuns, fluidizat şi străpuns-fluidizat.

— Datele experimentale arată că tehnica stratului străpuns-fluidizat necesită consumul de energie cel mai redus, putînd atinge şi valori de numai 30% din energia necesară stratului străpuns.

— Cantitatea de granule aflate în jetul central de gaz creşte în tehnica stratului străpuns-fluidizat faţă de celelalte două tehnici de contactare, ceea ce implică sporirea gradului de recirculare a granulelor, cu efecte favorabile asupra transferului de căldură şi de masă.

Bibliografie

1. DAVIDSON, F. J. şi HARRISON, D. Fluidization, Academic Press, London, 1971, p. 711.
2. FLOAREA, O. şi JINESCU, G. Procese intensive în operaţiile unitare de transfer, Bucureşti, Ed. tehnică, 1975, p. 213.
3. IONESCU, D., DUMITRESCU, C. şi VIGA, J. Brevet R.S.R., 49558, 1970.
4. GHATTERJEE, A. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., **9**, 1970, p. 2.
5. POMORŢEVA, A. A. şi BAŞKAKOV, A. P. Him. Techn. Topliv i Masel, **15**, 1970, p. 12.
6. IBĂNESCU, I., POPOVICI, L. şi STANCU, A. Mat. plastice, **15**, nr. 4, 1978, p. 211.
7. IBĂNESCU, I., STANCU, A. şi POPOVICI, L. Mat. plastice, **16**, nr. 2, 1978, p. 100.

Intrat în redacţie: 1. IV. 1981

* * *

brevet

MEDICAMENT OFTALMIC

BREVET R.S.R. nr. 68773

Invenţia se referă la un medicament oftalmic în care se asociază iodura de potasiu cu iodura de sodiu în cantităţi egale, precum şi cu pantotenat de calciu şi vitamina B_1, într-un raport de respectiv 0,5 : 0,5 : 0,1, alături de un complex autosterilizant, constituit din tetraborat de sodiu, borat fenilmercuric şi clorură de sodiu.

Medicamentul este indicat în opacifierea cristalinului, inflamaţii de natură reumatică şi scrofuloasă, antisclerogen şi prezintă următoarele avantaje:

— are proprietăţi autosterilizante, pe care şi le păstrează pe toată durata tratamentului;

— este conservabil şi nu-şi modifică conţinutul în principii active;

— are un *p*H cuprins între 6,0 şi 7,5, o tonicitate apropiată de cea a lichidului lacrimal şi o bună tolerabilitate pe mucoasă şi cornee;

— conţine două ioduri alcaline care favorizează stabilirea unui echilibru al balanţei Na—K, la nivel intra-, supra- şi extracelular;

— cantitatea de vitamină B_1 din formulă conferă produsului o capacitate superioară de rezolvare a metabolismului glucidic la nivel local;

— pantotenatul de calciu, prin ionul pantotenat favorizează procesele catalitice induse de vitamină B_1, cisteină şi acidul nicotinic din formulă;

— sistemul de autosterilizare, izohidrizare şi izotonizare compus din tetraborat de sodiu, borat fenil mercuric şi clorură de sodiu, în condiţiile asocierii cu restul formulei, favorizează stabilitatea chimică şi bacteriologică a întregului complex de substanţe active al produsului oftalmic.

Dosar nr. 84843 Int. Cl.[2]: A 61 K 9/08
Data înregistrării: 18.02.1976 Titular: Întreprinderea de medicamente „Biofarm", Bucureşti
Data publicării: 15.07.1979

IOAN VODNÁR

Model de laborator pentru caracterizarea hidrodinamică și dimensională a reactoarelor cu peliculă de lichid

C.Z. 66.02.23.66.07

Se descrie un aparat — model de laborator care face posibilă studierea fenomenelor de sorbțiune în peliculă de lichid (turbulentă). Cu ajutorul lui pot fi stabilite dimensiunile adecvate pentru o funcționalitate optimă. Măsurătorile experimentale făcute cu acest aparat constituie date valoroase pentru dimensionarea aparatelor care urmează să fie construite la scară pilot sau industrială. Faza lichidă încărcată în aparat se află în permanentă recirculare pe toată durata experienței.

A laboratory type apparatus which enables to study the sorption phenomena in liquid film (turbulent) is presented. With its help there may be established the proper sizes for an optimal operation. The experimental measurements effected with this apparatus represent valuable data for the sizing of the apparatus to be manufactured at pilot or commercial scale. The liquid phase charged in the apparatus is recycled continuously during the experiment.

Описывается лабораторный аппарат-модель который делает возможным изучение явлений сорбции в жидкостной пленки. При помощи этого аппарата определяются соответствующие размеры для оптимальной функциональности. Экспериментальные измерения проведные этим аппаратом являются ценными данными для определения размеров оборудования, которое следует построить в опытном или промышленном масштабе. Жидкая фаза, которая подается в аппарат, находится в постоянной рециркуляции в течении целого эксперимента.

În literatura de specialitate din ultimii ani [1—6] au apărut și continuă să apară numeroase articole științifice în care se descriu reactoare chimice de diferite construcții, care fac posibilă aplicarea metodei cu peliculă de lichid (strat subțire), atît pentru sisteme gaz-lichid, cît și pentru sisteme gaz-lichid-solid.

Aceste reactoare constituie una din cele mai importante realizări ale tehnologiei chimice moderne, prin care se contribuie în modul cel mai eficient la modernizarea tehnologiilor, precum și la asigurarea progresului tehnic general.

Dintre avantajele pe care le prezintă aceste reactoare, se amintesc următoarele:

— viteză de reacție considerabil mai mare decît la cele clasice;

— transfer de energie și de masă mai bun;

— calitatea mai bună a produselor obținute în ele;

— reacțiile secundare apar într-o măsură mai mică;

— consumul specific de materii prime mai redus etc.

În figura 1 se prezintă schema de principiu a unui astfel de reactor.

Dr. IOAN VODNÁR, Universitatea „Babeș Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de științe economice.

Cu toate avantajele pe care le prezintă, aceste tipuri de reactoare chimice au și o serie de neajunsuri, cum ar fi:

— necesită utilizarea unui dispozitiv de amestecare dotat cu palete volante sau rigide, confecționate din metale sau materiale plastice (de exemplu, teflon);

— axul cu palete presupune folosirea unui motor electric sau hidraulic și a unor sisteme de angrenare;

— consumul de energie necesar exploatării lor este mare;

— presupun utilizarea unor dispozitive de închidere ermetică pretențioase (situate la cele două capete ale dispozitivului de agitare), care se uzează repede și se defectează des, cauzînd opriri repetate;

— au o suprafață de contact (internă) relativ mică;

— nu pot fi folosite deopotrivă și ca reactoare de barbotare cu amestecare autoindusă etc.

Toate aceste dezavantaje au fost eliminate, cu păstrarea avantajelor menționate la reactoarele brevetate de autor în ultimii ani [7—16]. Un reprezentant al acestora este prezentat în figura 2.

Aceste tipuri de reactoare pot fi folosite la realizarea unui număr foarte mare de reacții chimice propriuzise, la cele mai diferite absorbții, precum și la reți-

nerea avansată a prafului din diferite gaze industriale și din gaze industriale reziduale, adică, în toate cazurile în care în aparat se află un sistem gaz-lichid sau gaz-lichid-solid. Astfel de exemple sînt: absorbția HCl, SO_2, NO_2, Cl_2, SO_3, CO_2 etc în apă, în scopul obținerii

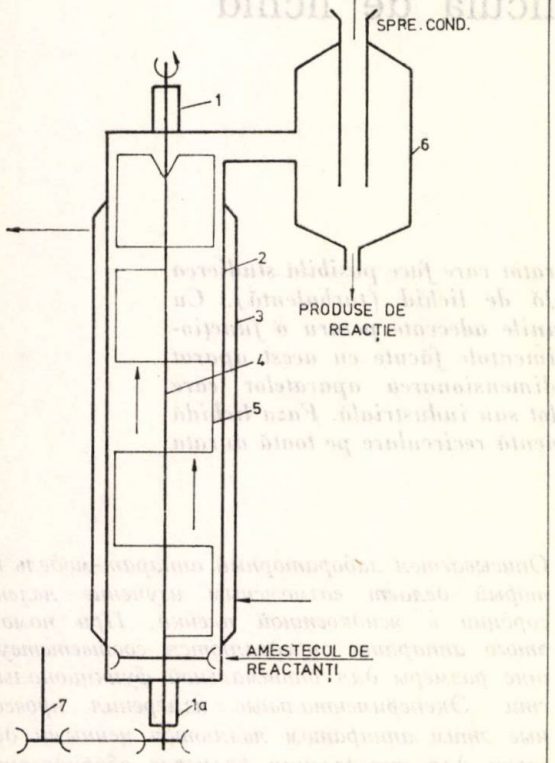


Fig. 1. Reactor chimic cu peliculă de lichid, dotat cu dispozitiv de amestecare:

1, 1a — dispozitive de închidere ermetică; *2* — corpul propriu-zis al aparatului; *3* — manta de încălzire-răcire; *4* — axul dispozitivului de amestecare; *5* — palete volante de peliculizare; *6* — vas de separare; *7* — sistem de angrenare.

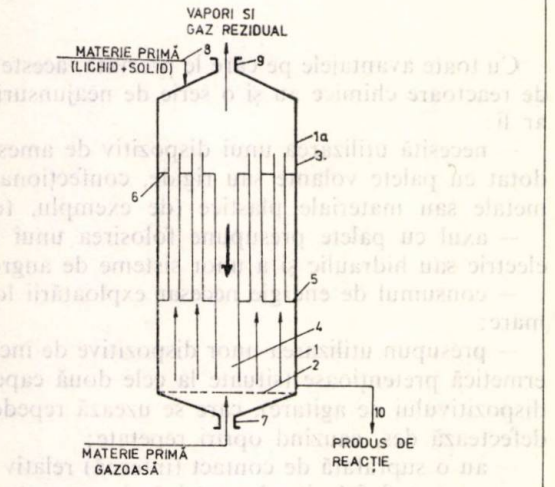


Fig. 2. Reactor chimic modern cu peliculă de lichid, fără dispozitiv de amestecare (cu amestecare autoindusă):

1 — corpul aparatului; *2* — placă perforată; *3* — camera superioară a aparatului; *4* — tub de recirculare; *5* — placă tubulară inferioară; *6* — placă tubulară superioară; *7* — ștuț pentru introducerea partenerului de reacție gazos (sau a gazului destinat absorbției, respectiv spălării); *8* — conductă pentru introducerea materiei prime lichide (sau a unui amestec de lichid și solid fin divizat); *9* — ștuț pentru evacuarea gazului rezidual (sau al celui purificat); *10* — conductă pentru evacuarea produsului de reacție (sau a nămolului format).

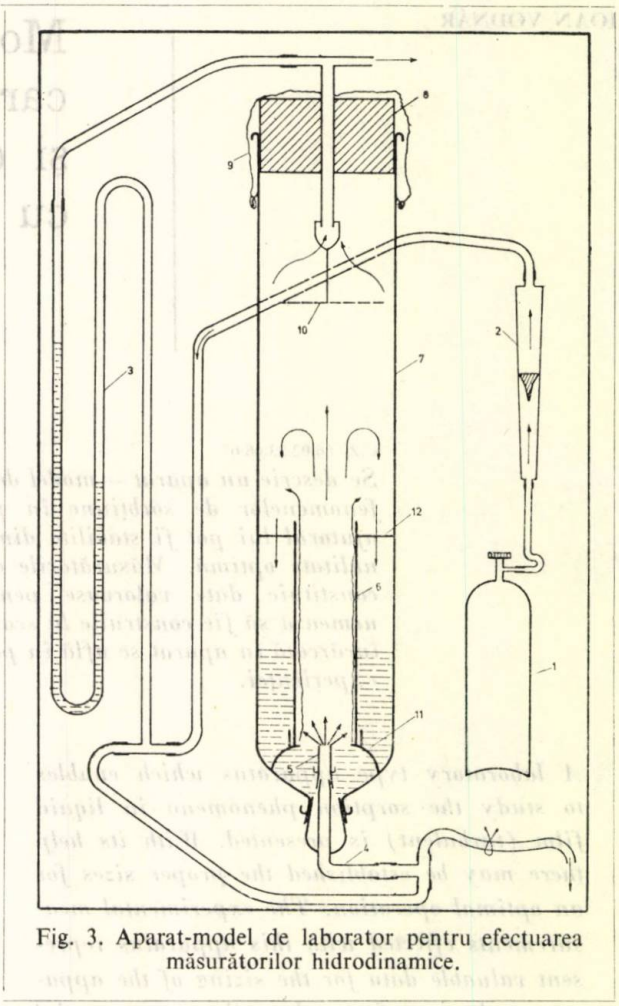


Fig. 3. Aparat-model de laborator pentru efectuarea măsurătorilor hidrodinamice.

acizilor: clorhidric, sulfuros, azotic, sulfuric, carbonic; absorbția Cl_2 în NaOH sau în $Ca(OH)_2$ în vederea obținerii hipocloriților corespunzători; tratarea apelor cu ozon în vederea sterilizării, tratarea apelor reziduale cu aer (aerarea); la toate clorurările, hidroperoxidările, oxidările, alchilările cu olefine gazoase, sulfonările cu SO_3, sulfoclorurările cu SO_2 și Cl_2, hidroliza oxizilor de etenă și propenă; la toate absorbțiile și spălările de gaze la care apare pe parcurs o fază solidă, care trebuie îndepărtată sau menținută într-o permanentă amestecare, urmînd să fie eliminată continuu din aparat odată cu lichidul (de exemplu, purificarea gazelor de piroliză la fabricarea acetilenei, fabricarea esterilor acrilici etc).

În vederea creării posibilităților de caracterizare hidrodinamică și în scopul dimensionării acestor tipuri de reactoare, au trebuit să fie concepute și confecționate mai multe aparate-model, de laborator, cu care s-au efectuat numeroase măsurători, aplicînd un sistem gaz-lichid pe bază de apă-aer, NaOH soluție—CO_2 etc.

Descrierea aparatului — model de laborator

În vederea efectuării experiențelor de laborator menționate, a fost conceput și construit aparatul prezentat în figura 3.

Aparatul este format din corpul *7*, confecționat din sticlă „Sovirel", avînd diametrul interior de 46 mm,

iar cel exterior de 50 mm. Înălțimea totală a aparatului a fost variată între 1,2 și 2 m. În interiorul părții cilindrice *7* se află tubul de peliculizare *6*, având înălțimea de 40 cm. Au fost folosite tuburi de peliculizare cu următoarele diametre: 18, 24 și 26 mm (interior) și 22,5, 27,5 și 30 mm (exterior). La partea lor inferioară au fost susținute și centrate de suportul *11*, confecționat din „stiplex". La partea superioară centrarea lor s-a realizat prin piesa *12*, dotată cu trei aripioare. La partea superioară a aparatului se află dopul de cauciuc *8*, prin care trece un tub în formă de T, ce servește la evacuarea gazului folosit și prin care se face legătura cu manometrul *3*, cu care se măsoară căderea de presiune din aparat. Dispozitivul *10* are rolul să rețină apa antrenată de curentul de gaz. Aerul comprimat se ia din butelia de aer *1* (sau de la un compresor de aer). Rotametrul *2* servește la măsurarea debitului de aer. Alimentarea cu aer a aparatului se face prin tubul *4*, la capătul căruia se află tubul *5*, care se folosește în locul unei diafragme.

Funcționarea instalației de laborator

În vederea efectuării experiențelor, în aparat se încarcă cantitatea necesară de lichid, după care se începe alimentarea aerului, care trece prin rotametrul *2* și tuburile *4* și *5*, ajungînd în tubul de peliculizare *6*. Tubul de alimentare a aerului comunică cu manometrul *3*, cu care se măsoară căderea de presiune. În funcție de mărimea debitului de aer aplicat, în tubul *6* se produce o simplă barbotare, sau fenomenul de peliculizare a lichidului. După ieșirea din tubul *6*, aerul continuă să urce spre gura de evacuare, iar lichidul antrenat de aer trece în spațiul de recirculare, situat între corpul *7* al aparatului și tubul *6*. Conducta de evacuare a gazului comunică cu ramura deschisă a manometrului *3*, astfel că acesta ne indică direct scăderea de presiune. Introducerea aerului în aparat s-a realizat prin tuburi (tubul *5*) cu următoarele diametre interioare: 6, 8, 10, 12 și 14 mm.

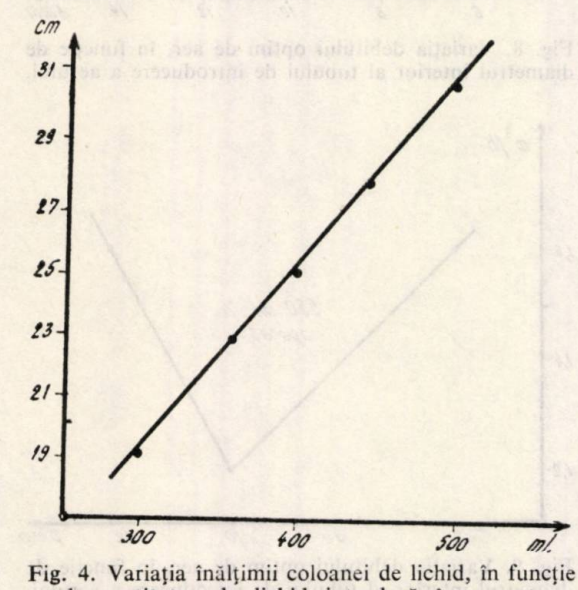


Fig. 4. Variația înălțimii coloanei de lichid, în funcție de cantitatea de lichid introdusă în aparat.

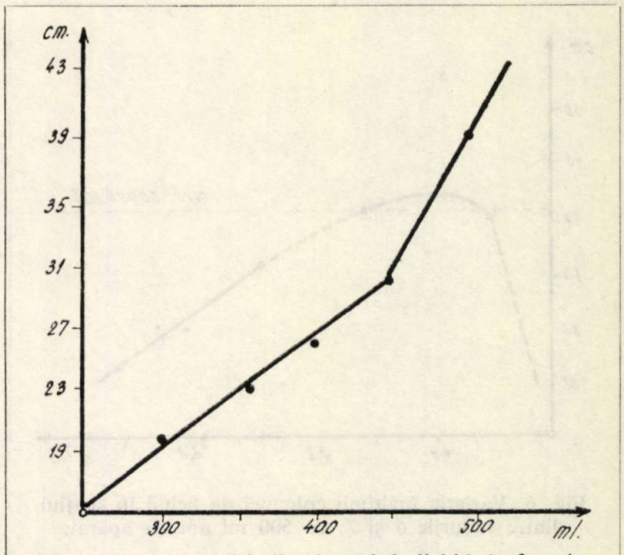


Fig. 5. Variația înălțimii coloanei de lichid, în funcție de cantitatea lichidului introdusă în aparat, după pornirea curentului de aer.

Prezentarea și interpretarea rezultatelor

Mărimile care au fost urmărite în timpul experiențelor sînt următoarele:

— cantitatea de lichid încărcată în aparat;

— diametrul tuburilor de peliculizare;

— diametrul tuburilor folosite la introducerea aerului;

— debitul de gaz.

În figura 4 se prezintă dependența dintre înălțimea coloanei de lichid, în funcție de cantitatea de lichid introdusă în aparat. Se poate constata că această dependență este liniară în mod firesc, pentru toată lungimea tubului de peliculizare (diametrul interior al tubului de peliculizare este de 18 mm, iar cel al tubului de introducere a aerului de 8 mm). Graficul din figura 4 este descris matematic de următoarea ecuație:

$$y = a \cdot x + b$$

unde:

x este cantitatea de lichid încărcat în aparat, ml;

y — înălțimea coloanei de lichid aflată în aparat, cm;

a — înălțimea coloanei de lichid corespunzătoare unui ml de lichid introdus în aparat, cm;

b — înălțimea coloanei de lichid preexistente în aparat la începerea experiențelor, cm (dacă aparatul nu conține lichid la punerea în funcțiune, atunci b este egal cu zero).

Coeficienții a și b se determină prin metoda celor mai mici pătrate și vor caracteriza aparatul-model A. Prin urmare, $a = p(A)$ și $b = p(A)$, p fiind un parametru de stare a modelului.

O altă constatare la care s-a ajuns este aceea că, la debite de aer cuprinse între 1,2 și 4 m³/h, înălțimea coloanei de lichid dintre tubul de peliculizare *6* și corpul aparatului *7* rămîne constantă după pornirea curentului de gaz. La cantități crescînde de lichid încărcat în aparat, se ajunge la o cantitate critică, la care înălțimea coloanei de lichid crește peste măsura liniarității, așa cum reiese din figura 5. În diagrama

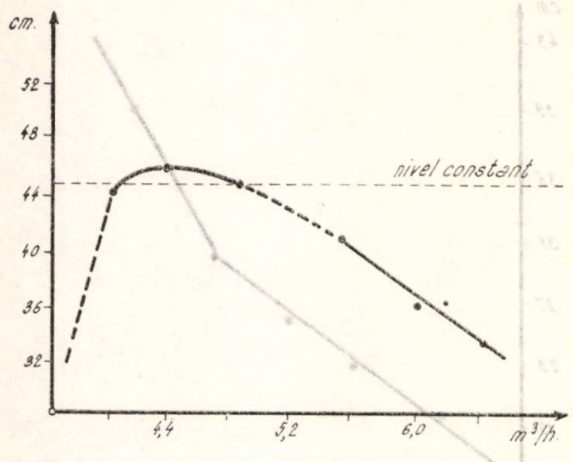


Fig. 6. Variația înălțimii coloanei de lichid în spațiul dintre tuburile *6* și *7*, cu 500 ml apă în aparat.

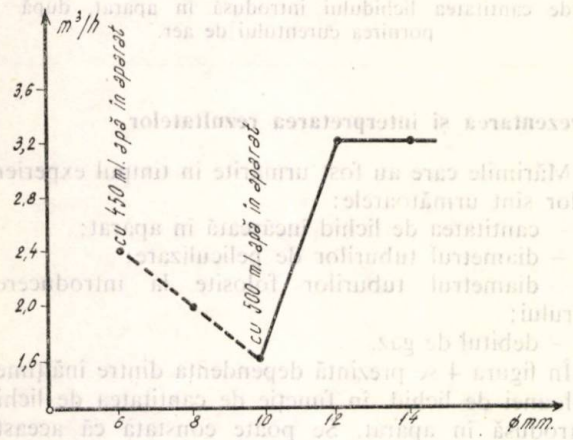


Fig. 7. Dependența dintre debitul de aer necesar realizării înălțimii optime a coloanei de lichid, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului, utilizînd un tub de peliculizare cu diametrul interior de 26 mm.

din figura 5 apar două drepte, care pot fi descrise cu următoarele două ecuații matematice:

$$y' = a' \cdot x + b' \text{ și: } y'' = a'' \cdot x + b''$$

La intersectarea dreptelor descrise de aceste două ecuații se obține punctul critic înainte de care este valabilă ecuația lui y', iar la valori ale lui x mai mari decît cea corespunzătoare punctului critic devine valabilă ecuația lui y''. În jurul punctului critic, parametrii a și b nu se vor determina, deoarece în această zonă a diagramei erorile pot fi foarte mari.

La debite mai mari decît 4 m³/h, pînă la circa 6 m³/h, înălțimea coloanei de lichid dintre tuburile *6* și *7* la început crește, apoi rămîne aproximativ constantă, ca pe urmă să scadă considerabil, probabil datorită fenomenului (efectului) de ejecție, care se produce la capătul inferior al tubului de peliculizare *6*. Acest fenomen este ilustrat de figura 6. Dependența dintre înălțimea coloanei de lichid realizată în aparat la diferite debite de gaz poate fi descrisă cu două ecuații diferite, în funcție de erorile care se înregistrează prin aplicarea acestora (se consideră valabilă ecuația cu care erorile obținute la calcularea coeficienților sînt mai mici):

$$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \quad (1)$$

$$Y = A \cdot e^{-B \cdot X} \quad (2)$$

$$\ln Y = \ln A - B \cdot X$$

unde:

Y este înălțimea coloanei de lichid realizată în aparat, cm;

X — debitul de gaz cu care se lucrează, m³/h.

Dacă se poate considera că $y = \ln Y$, $x = X$, $a = \ln A$ și $b = -B$, atunci ecuația va căpăta următoarea formă:

$$y = a \cdot x + b$$

La o cantitate de 400 ml lichid în aparat, și la un diametru interior de 26 mm al tubului *6* de peliculizare, înălțimea optimă (maximă convenabilă) a coloanei de lichid din spațiul situat între tuburile *6* și *7* se realizează la debite diferite de gaz, în dependență de diametrul interior al tubului de introducere a aerului. Aceste interdependențe sînt ilustrate de diagrama din figura 7.

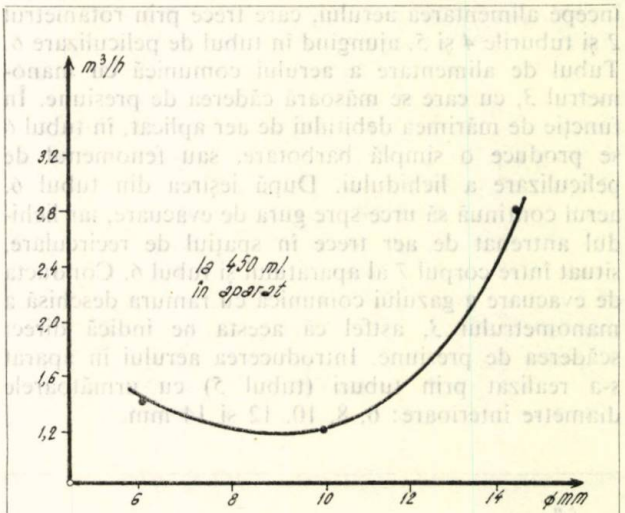


Fig. 8. Variația debitului optim de aer, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului.

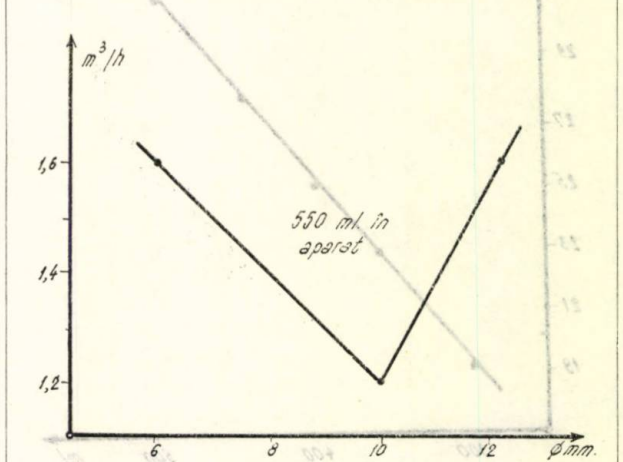


Fig. 9. Variația debitului optim de aer, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului.

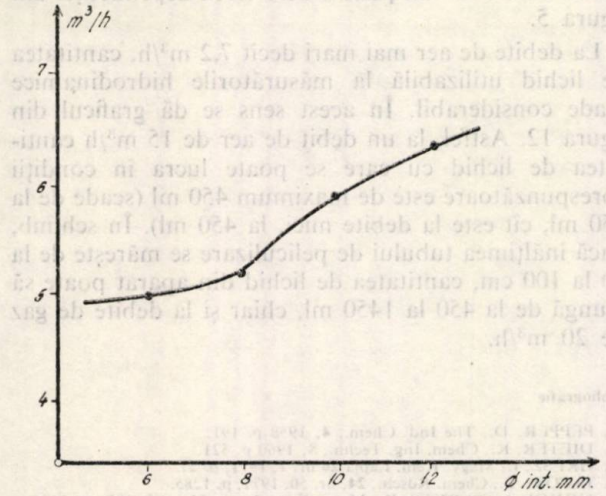


Fig. 10. Variația debitului optim de gaz, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului.

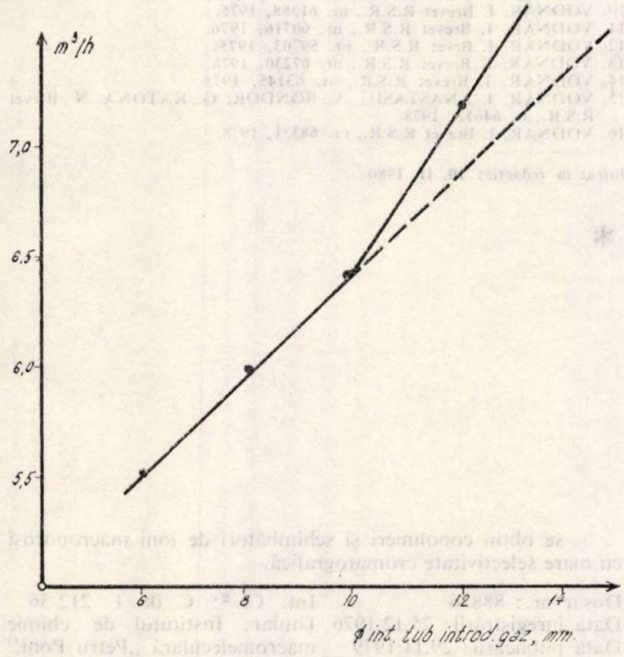


Fig. 11. Dependența dintre debitul optim de aer, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului.

Se poate vedea că la un debit maxim de 3,2 m³/h diametrul interior optim al tubului de introducere a gazului în aparat este de 12 mm. Dacă această valoare este depășită, viteza de pătrundere a lichidului în tubul de peliculizare nu mai crește, deci se pare că se ajunge la o limită în fenomenul de curgere, care ne face să credem că diametrul de 12 mm este cel mai potrivit.

În figurile 8 și 9 sînt ilustrate aceleași variații ale debitului de gaz, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului, la un diametru interior al tubului de peliculizare de 24 și, respectiv, de 18 mm, utilizînd o cantitate de lichid în aparat de 450 și, respectiv, de 550 ml (în aparat realizîndu-se o înălțime optimă a coloanei de lichid în spațiul dintre tuburile *6* și corpul *7* al aparatului).

Din figura 8 reiese că la un diametru interior de 24 mm al tubului de peliculizare, tubul de introducere a aerului, notat cu *5*, va trebui să aibă un diametru interior de 10—12 mm. Graficul din figura 9 arată, în același timp, că la un diametru interior de 18 mm al tubului de peliculizare, tubul de introducere a aerului trebuie să aibă diametrul interior între 8 și 10 mm (urmărind ca peliculizarea să aibă loc la o cădere de presiune cît mai mică).

Descrierea matematică a diagramelor din figurile 8 și 9 se poate face prin cîte o ecuație de următoarea formă:

$$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$$

În figura 10 se prezintă variația debitului de aer în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului, la încărcarea în aparat a 600—650 ml apă și la înălțimea optimă a coloanei de lichid în spațiul dintre tuburile *6* și *7* (30—40 cm).

Graficul din figura 10 arată, că odată cu creșterea diametrului interior al tubului de introducere a aerului, crește și debitul de aer necesar realizării înălțimii optime a coloanei de lichid din spațiul dintre tuburile *6* și *7*. Prin aceste date experimentale se adevereşte încă o dată că, pentru a se putea lucra cu o cădere de presiune cît mai mică (folosind un tub de peliculizare cu diametrul interior de 24 mm), diametrul interior optim al tubului de introducere a aerului în aparat trebuie să fie de 10—12 mm. Dacă este posibil să se lucreze cu scădere de presiune mai mare, atunci introducerea gazului se poate face prin tuburi de diametru mai mic: 8—10 mm.

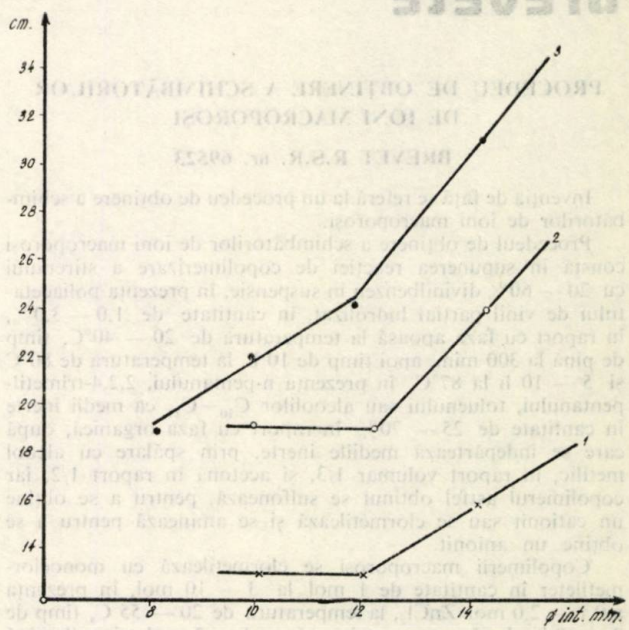


Fig. 12. Variația înălțimii coloanei de apă, în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului, la un debit de aer de 15 m³/h, diametrul interior al tubului de peliculizare fiind de 24 mm:
1 — cu 340 ml apă; *2* — cu 397 ml apă; *3* — cu 450 ml apă aflată în aparat.

Descrierea matematică a dependenței pe care o ilustrează graficul din figura 10 se poate face cu următoarea ecuație:

$$y = a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d$$

O altă serie de experiențe s-a făcut cu debite mai mari, ele fiind cuprinse între 4 și 7,2 m³/h, folosind un tub de peliculizare cu diametrul interior de 26 mm și cu 500 ml apă în aparat. În figura 11 este ilustrată variația debitului de aer în funcție de diametrul interior al tubului de introducere a aerului. Această dependență se menține liniară pînă la un diametru de 10 mm, după care crește peste măsura liniarității. Făcînd o comparație între figura 11 și figura 7 se ajunge la concluzia că o recirculare corespunzătoare a lichidului, la debite crescînde, se poate realiza dacă se folosesc tuburi de introducere a aerului cu diametru mai mic. În cazul de față, conform figurii 11, diametrul este de 10 mm, în loc de 12 mm, cît ne indică figura 7. În schimb, în asemenea condiții, crește scăderea de presiune, ceea ce la presiuni mici ale gazului nu este admis, deoarece poate să facă imposibilă funcționarea aparatului. Deoarece debitul de aer trebuie să crească totuși, prin natura condițiilor de lucru necesare, va trebui să se recurgă la încărcarea în aparat a unei cantități de lichid corespunzător mai mici.

Descrierea matematică a dependenței ilustrate de graficul din figura 11 se poate face cu ecuații de forma celora care s-au dat pentru descrierea dependenței din figura 5.

La debite de aer mai mari decît 7,2 m³/h, cantitatea de lichid utilizabilă la măsurătorile hidrodinamice scade considerabil. În acest sens se dă graficul din figura 12. Astfel, la un debit de aer de 15 m³/h cantitatea de lichid cu care se poate lucra în condiții corespunzătoare este de maximum 450 ml (scade de la 650 ml, cît este la debite mici, la 450 ml). În schimb, dacă înălțimea tubului de peliculizare se mărește de la 40 la 100 cm, cantitatea de lichid din aparat poate să ajungă de la 450 la 1450 ml, chiar și la debite de gaz de 20 m³/h.

Bibliografie

1. PEPPER, D., The Ind. Chem., **4**, 1958 p. 191.
2. DIETER, K., Chem. Ing. Techn., **8**, 1960 p. 521.
3. GRÉSZ, I., Magy. Kém. Lapja **26** nr. 1, 1971, p. 27.
4. JACOBI, E., Chem. Rdsch., **24**, nr. 50, 1971, p. 1285.
5. UJHIDI, A., BERKES, R., Magy. Kém. Lapja 31 nr. 3, 1976 p. 140.
6. VODNÁR, J., 3-rd Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes, Veszprém (R.P.U.), 1977, p. 515.
7. VODNÁR, J. Brevet R.S.R., nr. **51928**, 1969.
8. VODNÁR, J. Brevet R.S.R., nr. **53686**, 1970.
9. VODNÁR, I. Brevet R.S.R., nr. **55910**, 1972.
10. VODNÁR, I. Brevet R.S.R., nr. **61388**, 1976.
11. VODNÁR, I. Brevet R.S.R., nr. **60716**, 1976.
12. VODNÁR, I. Brvet R.S.R., nr. **59703**, 1975.
13. VODNÁR, I. Brevet R.S.R., nr. **67230**, 1978.
14. VODNÁR, I. Brevet R.S.R., nr. 63145, 1978
15. VODNÁR, I. ANASTASIU, V., BONDOR, G., KATONA, N. Brevet R.S.R., nr. **64613**, 1978.
16. VODNAR, I. Brevet R.S.R., nr. **68331**, 1978.

Intrat în redacție: 10. II. 1980

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A SCHIMBĂTORILOR DE IONI MACROPOROȘI

BREVET R.S.R. nr. 69523

Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a schimbătorilor de ioni macroporoși.

Procedeul de obținere a schimbătorilor de ioni macroporoși constă în supunerea reacției de copolimerizare a stirenului cu 20 — 60% divinilbenzen în suspensie, în prezența poliacetatului de vinil parțial hidrolizat, în cantitate de 1,0 — 3,0%, în raport cu faza apoasă la temperatura de 20 — 40°C, timp de pînă la 300 min., apoi timp de 10 h, la temperatura de 80°C și 5 — 10 h la 87°C, în prezența n-pentanului, 2,2,4-trimetilpentanului, toluenului sau alcoolilor $C_{10}-C_{11}$ ca medii inerte în cantitate de 25 — 70% în raport cu faza organică, după care se îndepărtează mediile inerte, prin spălare cu alcool metilic, în raport volumar 1/3, și acetonă în raport 1/2, iar copolimerul astfel obținut se sulfonează, pentru a se obține un cationit sau se clormetilează și se aminează pentru a se obține un anionit.

Copolimerii macroporoși se clormetilează cu monoclormetileter în cantitate de 1 mol la 3 — 10 mol, în prezența a 0,1 — 2,0 mol $ZnCl_2$, la temperatura de 20 — 55°C, timp de 2 — 10 h, după care se aminează cu 1 — 3 mol trimetilamină soluție apoasă 15 — 30%, la temperatura de 20 — 40°C, timp de 2 — 10 h.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se obțin microperle cu diametrul cuprins între 0,01 și 0,1 mm, care servesc drept materiale de umplutură a coloanelor cromatografice;

— se obțin copolimeri și schimbători de ioni macroporoși cu mare selectivitate cromatografică.

Dosar nr.: 88836 Int. Cl.²: C 08 F 212/36
Data înregistrării: 25.12.1976 Titular: Institutul de chimie
Data publicării: 29.11.1979 macromeleculară „Petru Poni" — Iași

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA 3,5-DIBROM-4-HIDROXIBENZONITRILULUI

BREVET R.S.R. nr. 65881

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 3,5-dibrom-4-hidroxi-benzonitrilului de înaltă puritate.

Prin procedeul descris în invenție se bromurează 4-hidroxibenzonitrilul cu o soluție de hipobromit alcalin, ce conține brom hipobromitic, reacția avînd loc la temperatura de 10—70°C, de preferință 10—40°C, după care amestecul se acidulează cu acid clorhidric sub răcire, se filtrează separîndu-se în final 3,5-dibrom-4-hidroxi-benzonitrilul.

Invenția prezintă avantajul că asigură obținerea unui produs cu puritate 98% și un randament de 85%.

Dosar nr. 83251 Int. Cl²: 07 C 121/00
Data înregistrării: 26.08.1975 Titular: Întreprinderea
Data publicării: 29.06.1979 chimică-Sinteza, Oradea

ADRIAN CUTCUTACHE

Asamblarea automată a sistemelor de programe pentru simularea instalațiilor chimice

CZ.66.02: 001.57

Se prezintă un program prin intermediul căruia este posibilă asamblarea automată a sistemelor de programe folosite pentru simularea funcționării instalațiilor chimice. Operația de asamblare se execută pe baza unor informații privind procesul tehnologic. Ca rezultat se generează o variantă a sistemului de programe de simulare avînd o structură adaptată la particularitățile funcționale ale instalației chimice care se va simula.

A program which provides automatic grouping of the systems of digital computer programs used for chemical plant simulations is presented. Grouping operation is accomplished on the basis of plant information. As a consequence, a variant of the system of computer programs is generated. This system has a structure proper to the operation characteristics of the chemical plant to be simulated.

Представлена программа при помощи которой возможна автоматизированная сборка систем программирования, используемых для симулирования работы химических установок. Операция сборки проводится на основе некоторых информаций о технологическом процессе. В результате получается вариант системы программ симулирования. Такая система имеет структуру, приспособленную для функциональных особеностей симулируемой химической установки.

Într-un articol anterior [1] s-a prezentat simularea funcționării în regim staționar a instalațiilor chimice folosind sistemele electronice de calcul. S-a putut constata că prin intermediul unui sistem de programe este posibilă analiza funcționării unei instalații chimice privită ca un tot unitar, avîndu-se în vedere: interconexiunile reale, funcționale, dintre utilajele componente, comportarea proceselor și operațiilor unitare aflate în interacțiune tehnologică, precum și modificările proprietăților fizico-chimice ale amestecurilor de componenți din instalație.

Utilizîndu-se metode și algoritmi de calcul cu rigurozitate ridicată, sistemul de programe comparativ cu execuția manuală poate prelucra mult mai precis și rapid volumul mare de informații implicat în studiul unei instalații din industria chimică.

Un astfel de sistem de programe este constituit, de fapt, dintr-un ansamblu de programe cu funcțiuni distincte, cum sînt: preluarea și validarea informațiilor inițiale disponibile, conducerea calculelor, simularea comportării proceselor și operațiilor unitare și, corelat cu aceasta, calculul proprietăților fizico-chimice. În mod normal, programele componente ale sistemului sînt asamblate astfel încît să îndeplinească condiții de modelare matematică și programare, conform unor reguli specifice sistemului electronic de calcul folosit.

Ing. ADRIAN CUTCUTACHE. Centrul de calcul al industriei chimice-București.

La acest nivel apare o graniță care nu permite inginerului tehnolog să aibă acces la structura sistemului de programe de simulare. Sistemul de programe este rigid în exploatare și trebuie să posede un grad de generalitate extrem de ridicat, pentru a fi adaptabil la orice instalație chimică. Ca urmare, simularea pe această cale a funcționării instalațiilor chimice, devine, uneori, mai puțin eficientă sub aspectul duratei calculelor, al capacității sistemului de calcul și, în consecință, sub aspect economic.

În cele ce urmează se prezintă elementele de concepție a unui PROGRAM DE ASAMBLARE (PROAS) prin intermediul căruia este posibil să se adapteze sistemul de programe de simulare (SISPROS) la particularitățile funcționale ale instalației chimice analizate.

Astfel, structura sistemului de programe este stabilită nu numai pe baza unor considerente de modelare matematică, programare și/sau performanțe ale calculelor electronice; ea este subordonată procesului tehnologic.

Avantajele acestei subordonări sînt multiple, putîndu-se enumera printre cele mai importante: scurtarea duratei de execuție a calculelor, reducerea volumului memoriei operative ocupată de sistemul de programe, scăderea cheltuielilor implicate de utilizarea sistemelor electronice de calcul, eliminarea unor posibile erori cauzate de incompatibilități între sistemul de programe și aplicația de simulare

etc. Deci, se poate genera, cu ajutorul programului de asamblare, sistemul de programe de simulare într-o variantă adecvată aplicației de simulare necesară, pornind de la informații specifice procesului tehnologic.

Funcțiunile programului de asamblare

În vederea corelării structurii sistemului de programe de simulare cu instalația tehnologică simulată este necesar ca programul de asamblare să îndeplinească o serie de funcțiuni distincte, și anume:

1. Generarea sistemului de programe de simulare în variante care să conțină numai programele de calcul al proceselor și operațiilor unitare din instalația chimică respectivă.

2. Includerea în sistemul de programe de simulare a programelor pentru calculul proprietăților fizico-chimice adecvate amestecurilor de componenți prelucrate în instalație.

3. Corelarea programelor de calcul al proprietăților în conformitate cu interdependența fizică, reală, dintre proprietăți, cî și cu legăturile artificial create de metodele de calcul.

4. Adăugarea unor programe noi, utile, pentru calculul proceselor și operațiilor unitare, precum și pentru calcule de proprietăți fizico-chimice specifice aplicației de simulare.

5. Preluarea tuturor informațiilor necesare sistemului de programe de simulare și comanda execuției efective a simulării.

Informații inițiale pentru generarea sistemului de programe de simulare

Informațiile inițiale pe baza cărora se generează sistemul de programe de simulare se pot împărți în două categorii, din punctul de vedere al resurselor din care se obțin:

— prima categorie — informații rezultate din procesul tehnologic, ca: numărul și tipul proceselor și operațiilor unitare, metodele de calcul al proprietăților fizico-chimice adecvate amestecurilor de componenți, date necesare sistemului de programe de simulare [1];

— a doua categorie este formată din informații auxiliare necesare numai în operațiile de extindere de către informatician a sistemului de programe de simulare în situația unor scheme tehnologice cu o complexitate deosebită. Astfel de informații sînt: dimensiunile fișierelor de lucru ale sistemului de programe de simulare, programe noi în format sursă, opțiuni de compilare a programelor-sursă, modificări ale arborelui de structură a sistemului de programe de simulare.

Organizarea informațiilor inițiale

Pornind de la considerentele expuse în lucrarea [1] este recomandabilă soluția organizării informațiilor inițiale ale programului de asamblare sub formă de macroinstrucțiuni.

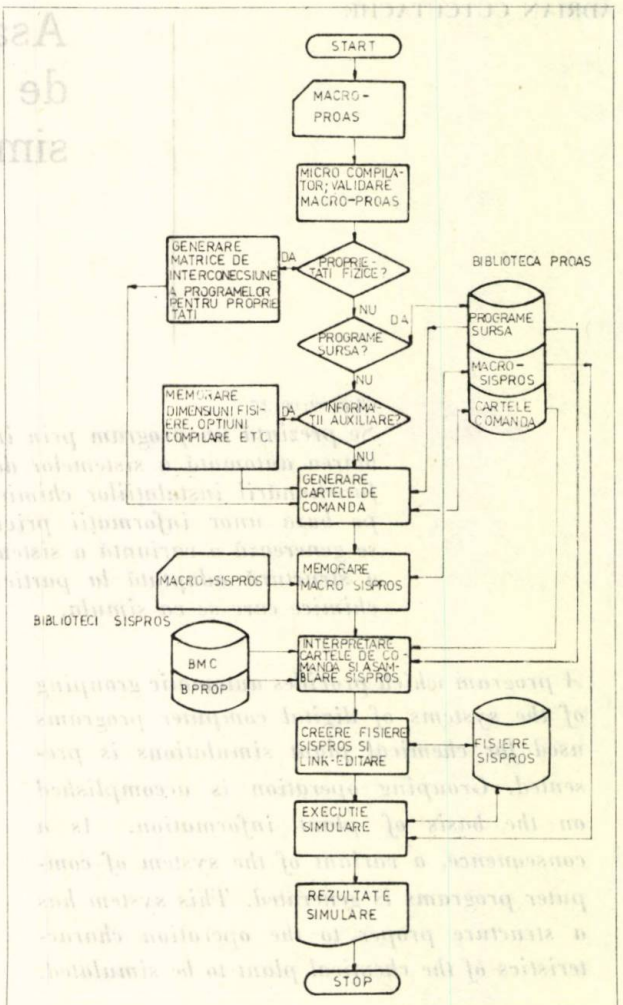


Fig. 1. Organigrama de funcționare a programului de asamblare (PROAS):

MACRO-PROAS — Macroinstrucțiuni ale *Pro*gramului de *A*samblare.

MACRO-SISPROS — Macroinstrucțiuni ale *Si*stemului de *Pro*grame de *Si*mulare.

BMC — *B*iblioteca de *M*odule de *C*alcul (programe de calcul) ale proceselor și operațiilor unitare.

BPROP — *Bi*blioteca programelor de *c*alcul *Pro*prietăți fizico-chimice.

O macroinstrucțiune este alcătuită dintr-o înșiruire, după anumite reguli, a unor informații alfanumerice și numerice. Fiecare macroinstrucțiune este definită printr-un cod avînd rolul de a descrie în mod univoc informațiile conținute de macroinstrucțiune, informații care alcătuiesc parametrii acesteia.

În general, fiecare macroinstrucțiune va determina execuția uneia din funcțiunile programului de asamblare. Din categoria parametrilor fac parte: cuvinte-cheie prin care se definesc proprietățile, coduri ale metodelor pentru calculul proprietăților fizice, programe-sursă, varianta de generare a sistemului de programe de simulare, dimensiuni de fișiere etc.

Structura programului de asamblare

Informațiile inițiale sînt preluate de un microcompilator (fig. 1) care decodifică macroinstrucțiunile simultan cu validarea corelării dintre ele, a sintaxei și a valorilor parametrilor. În funcție de specificațiile privind proprietățile fizico-chimice nece-

sare şi de metodele de calcul alese pentru acestea, se întocmeşte o matrice de interconexiune între programele de calcul corespunzătoare.

Eventualele programe-sursă pentru calcule de procese şi operaţii unitare, precum şi pentru calcule de proprietăţi sînt catalogate într-o bibliotecă-sursă proprie a programului de asamblare.

Celelalte informaţii cu caracter auxiliar, ca: dimensiuni ale fişierelor de lucru ale sistemului de programe de simulare, opţiuni de compilare a programelor-sursă, modificări ale arborelui de structură etc. se memorează pentru a fi folosite în pasul următor — asamblarea sistemului de programe de simulare.

Operaţia de asamblare constă în generarea automată a unor înregistrări în biblioteca-sursă a programului PROAS, care reprezintă imagini ale cartelelor de comandă corespunzătoare sistemului de calcul utilizat. Prin acestea se definesc: structura sistemului de programe de simulare, interconexiunea între programele acestuia, dimensiunea fişierelor de lucru, bibliotecile care conţin programele pentru calculul proceselor şi operaţiilor unitare, precum şi pentru calculul proprietăţilor fizico-chimice (în cazul calculatoarelor electronice FELIX C-256, C-512 se generează imagini ale: cartelelor cu punct pentru sistemul de operare SIRIS, cartelelor de comandă ale bibliotecarului, ale compilatorului FORTRAN şi ale S.G.F-ului).

Programul de asamblare preia în această etapă informaţiile utile sistemului de programe de simulare (organizate de macroinstrucţiuni [1]) şi le memorează în biblioteca-sursă proprie.

Pe baza imaginilor cartelelor de comandă şi prin operaţia de link-editare specifică sistemului de calcul electronic se generează efectiv sistemul de programe de simulare în forma care permite execuţia calculelor, (pentru calculatoarele electronice FELIX C-256, C-512, link-editarea se execută conform cartelelor TREE. Imagini ale acestor cartele sînt generate automat, ţinîndu-se seama de modificările arborelui de structură comunicate programului de asamblare prin informaţiile auxiliare). Programele componente sînt preluate din bibliotecile sistemului de programe de simulare (BMC şi BPROP), precum şi din biblioteca-sursă a programului de asamblare.

Ultimul pas îl reprezintă execuţia simulării prin preluarea macroinstrucţiunilor sistemului de programe de simulare din biblioteca-sursă a programului de asamblare.

Concluzii

Programul de asamblare facilitează exploatarea sistemului de programe de simulare a funcţionării în regim staţionar a instalaţiilor chimice. Acest lucru este posibil prin adaptarea sa la procesul simulat. Operaţia poate fi executată pe baza unor informaţii legate de condiţiile de funcţionare a instalaţiei chimice.

Acelaşi program de asamblare permite informaticianului să extindă sistemul de programe de simulare prin adăugarea unor programe noi, direct, în format sursă, precum şi prin modificări ale arborelui de structură.

Pe lîngă avantajele enumerate în cuprinsul articolului, se creează o punte de legătură între inginerul tehnolog şi informatician, între funcţionarea reală a instalaţiei şi cea simulată pe sistemele electronice de calcul, în folosul integrării eficiente a informaticii în ingineria chimică.

Bibliografie

1. CUTCUTACHE, A. Rev. Chim. **29**, nr. 7, 1978, p. 656.

Intrat în redacţie: 23. XII. 1980.

* * *

brevet

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACRILATULUI DE 2-ETILHEXIL

BREVET R.S.R. nr. 70951

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea acrilatului de 2-etilhexil monomer printr-un proces continuu de esterificare a acidului acrilic cu alcool 2-etilhexilic, în fază lichidă şi cataliză acidă.

Soluţiile apoase de acid acrilic de concentraţie 30—99,5% se supun esterificării cu alcool 2-etilhexilic. Reacţia are loc în prezenţa acidului sulfuric de concentraţie de 1—7% şi a eterului monometilic al hidrochinonei, în concentraţie de 0,05—0,3%. Temperatura de esterificare este cuprinsă între 120 şi 150°C, timp de 0,5—1 h.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— conversii ale acidului acrilic peste 98%;

— randamente de acrilat de 2-etilhexil raportate la acidul acrilic peste 98%;

— folosirea de soluţii apoase de acid acrilic;

— compoziţia produsului de sinteză obţinut se pretează la o separare simplă şi eficace prin distilare la presiune redusă.

Dosar nr.: 88951 Int. Cl.[2]: C 07 c 69/54
Data înregistrării: 06.01.1977 Titular: Întreprinderea chimică-Rişnov, judeţul Braşov
Data publicării: 30.07.1980

GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA
ECATERINA POP
PAVEL TOMI
GHEORGHE IVĂNUȘ

Cercetări în domeniul sintezei catalitice a olefinelor pe aluminosilicați cristalini

II. Cracarea *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă pe catalizatori mordenitici modificați

C.Z. 547,313:66.097,3

Modificarea mordeniților sintetici prin adaosuri de oxizi ai metalelor grele (Mo, W, Sb) în matricea catalizatorilor are ca efect schimbarea în limite largi, a activității catalitice și a distribuției produselor de reacție. Aceste efecte nu au putut fi puse în evidență pe catalizatorii mordenitici dublu schimbați ionic.

The modification of synthetic mordenites by the addition of heavy metal oxides (Mo, W, Sb) in the catalyst matrix has as effect the alteration in wide limits of the catalyst activity and of the distribution of the reaction products. Such effects could not be evidenced on double ionically exchanged mordenitic catalysts.

Модифицирование синтетических морденитов добавкой окислов тяжелых металлов в матрицу катализаторов ведет к изменению в широких пределах каталитической активности и распределения продуктов реакции. Этих эффектов нельзя было выявить у двухкратно ионообмененных морденитовых катализаторов.

În lucrările anterioare [1, 2] a fost studiată reacția de cracare a *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă pe forma H a unor mordeniți sintetici cu raport $SiO_2 : Al_2O_3$ variabil și mordeniți sintetici schimbați ionic cu cationi metalici mono- și bivalenți și cationi ai unor metale tranziționale.

În domeniul cercetat, care a cuprins conversii ale *n*-heptanului de peste 90%, forma curbelor de distribuție a produselor de reacție se modifică numai în mică măsură, în funcție de condițiile de lucru și natura cationului introdus în formula mordenitului, cu toate că parametrii cinetici din ecuația Arrhenius depind în mod semnificativ de natura cationului și de gradul de substituție a hidrogenului din mordenit cu cationi metalici.

În această lucrare se studiază procesul de cracare a *n*-heptanului, în prezența vaporilor de apă, pe catalizatori pe bază de mordeniți sintetici dublu schimbați ionic și catalizatori mordenitici modificați prin schimbarea compoziției matricei de Al_2O_3 cu adaosuri de oxizi ai Mo, W și Sb.

Partea experimentală

Instalația experimentală și metodologia de lucru sînt cele descrise în lucrarea [1]. Heptanul utilizat a avut concentrația de 99,90%, izomerul cu catenă normală reprezentînd 99,50%.

Catalizatorii de bază utilizați au fost mordenitul de argint și mordenitul de mangan. Pentru schimbul ionic dublu s-au utilizat Cr și Co. Raportul $SiO_2 : Al_2O_3$ în mordenit a fost egal cu 80, ceea ce corespunde la un echivalent gram de 2460. Gradul de substituire a H prin schimb ionic a fost de 50% și un raport 1 : 1 în echivalenți, în cazul schimbului ionic dublu. Raportul mordenit : matrice a fost de 3 : 1 în greutate. Oxidul modificator al matricei pe bază de γ-Al_2O_3 s-a introdus prin amestecare în fază solidă. În diagrame și în tabele concentrația modificatorului este exprimată în % gr. metal raportat la greutatea totală a catalizatorului. Condițiile de lucru în care s-a efectuat cracarea *n*-heptanului sînt cele descrise în lucrarea [2].

Pentru comparație, se prezintă de asemenea rezultatele obținute pe un solid inert, cu conductibilitate termică ridicată (α-Al_2O_3) și în sistem omogen (reactor gol), în condiții de lucru similare procesului catalitic.

Rezultate și discuții

Din figura 1, în care se prezintă dreptele Arrhenius pentru reacția de cracare a *n*-heptanului, în prezența vaporilor de apă, pe catalizatorul AgM modificat prin dublu schimb ionic cu Cr și Co, rezultă micșorarea importantă a energiei aparente de activare în cazul catalizatorului modificat cu Co.

Dreptele Arrhenius pentru catalizatorii modificați în matrice, prezentate în figurile 2 și 3, evidențiază, în toate cazurile, o diminuare a activității catalitice, activitate care rămîne încă superioară celei a α-Al_2O_3.

În cazul catalizatorilor modificați cu Mo și W există două domenii distincte, în funcție de temperatură, în care panta dreptelor Arrhenius se schimbă.

Dr. ing. GRIGORE POP și ing. GAVRIL MUSCA, dr. chim. PAVEL TOMI, ICECHIM-București. Institutul de energetică chimică și biochimică.
Dr. ing. ECATERINA POP ICITPR, Ploiești.
Dr. ing. GHEORGHE IVĂNUȘ, ITIPIC, București.

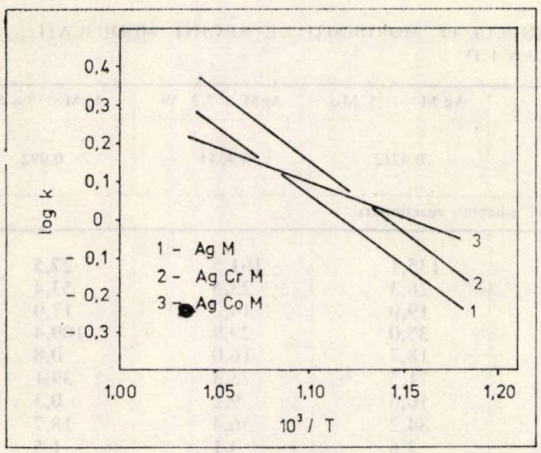


Fig. 1. Activităţile la cracarea *n*-heptanului pe mordeniţi de argint modificaţi prin dublu schimb ionic.

În domeniul temperaturilor ridicate, energiile aparente de activare a procesului de cracare a *n*-heptanului pe catalizatorii modificaţi în matrice au valori apropiate de ale procesului eterogen pe α-Al_2O_3 şi ale celui omogen. În tabelul 1 sînt prezentate sintetic valorile numerice ale parametrilor cinetici din ecuaţia Arrhenius: energiile aparente de activare sînt cuprinse între 18,1 şi 240,2 kJ/mol, iar factorii preexponenţiali între $1{,}84.10-6{,}08\cdot10^{12}$ s^{-1}.

Calculele s-au efectuat cu ecuaţia cinetică de ordinul I. Abaterile medii pătratice ale valorilor constantelor de viteză calculate prin metoda regresiei au fost de maximum 5%.

Distribuţiile produselor de reacţie la cracarea *n*-heptanului în prezenţa vaporilor de apă, pentru temperatura de 650°C, prezentate în tabelul 2, pentru catalizatorii pe bază de mordenit de argint modificat, şi în tabelul 3, pentru catalizatorii pe bază de mordenit de mangan modificat, evidenţiază influenţa redusă a

Tabelul 1

PARAMETRI CINETICI PENTRU REACŢIA DE CRACARE A *n*-HEPTANULUI PE CATALIZATORI MORDENITICI MODIFICAŢI

Nr. catalizator	Catalizator	Domeniul de lucru		Parametrii cinetici	
		temperatura, K	conversia, moli/mol	$\Delta E^{\neq}$, kJ/mol	K_0, s^{-1}
1	AgM	850—950	0,4—0,7	72,5	$1{,}71\cdot10^{4}$
2	AgCrM	850—950	0,4—0,8	75,0	$2{,}93\cdot10^{4}$
3	AgCoM	845—945	0,5—0,7	35,1	$1{,}31\cdot10^{2}$
4	AgM + 1,5 Mo	845—950	0,3—0,6	59,8	$2{,}32\cdot10^{3}$
	AgM + 1,5 Mo	970—1020	0,5—0,9	199,5	$5{,}97\cdot10^{10}$
5	AgM + 7,2 W	850—950	0,4—0,6	29,4	$3{,}93\cdot10$
	AgM + 7,2 W	970—1020	0,5—0,8	169,3	$1{,}98\cdot10^{9}$
6	AgM + 7,6 Sb	870—1020	0,1—0,9	240,2	$6{,}08\cdot10^{12}$
7	MnM 50	850—950	0,5—0,9	86,5	$2{,}24\cdot10^{5}$
8	MnM + 2,5 W	850—1000	0,2—0,6	57,1	$3{,}27\cdot10^{3}$
9	MnM + 2,6 Sb	850—995	0,4—0,8	63,8	$5{,}50\cdot10^{3}$
10	MnM + 7,0 Sb	870—1020	0,2—0,9	193,2	$3{,}06\cdot10^{10}$
11	MnM + 1,3 W + 1,3 Sb	850—950	0,6—0,8	18,1	$1{,}84\cdot10$
11	MnM + 1,3 W + 1,3 Sb	950—1000	0,7—0,8	61,6	$4{,}56\cdot10^{3}$
	α-Al_2O_3	850—1020	0,1—0,8	221,9	$4{,}56\cdot10^{11}$
	Proces omogen	850—1020	0,1—0,7	227,7	$1{,}52\cdot10^{12}$

modificării catalizatorilor de bază prin schimb dublu ionic şi efectul important al modificării matricei catalizatorului prin adaosuri de oxizi metalici, influenţă care creşte paralel cu mărirea proporţiei oxidului modificator.

Pentru cazurile studiate, distribuţia produselor de reacţie depinde în mai mare măsură de concentraţia modificatorului decît de natura acestuia. Este de subliniat, însă, că adaosurile de Sb_2O_3 micşorează apreciabil cantitatea de cocs depusă pe catalizator.

Diferenţele principale apar la poziţia maximului pe curba de distribuţie a produselor de reacţie, care pe catalizatorii mordenitici a fost situat la propenă [1, 2], în timp ce modificarea în matrice cu Sb_2O_3 în proporţie ridicată conduce la deplasarea acestui maxim la etenă. Activitatea izomerizantă a catalizatorilor, caracterizată prin rapoartele *i*-butan/*n*-butan, *i*-butenă/*n*-butene şi 1-butene/2-butene, se micşorează în urma modificării mordeniţilor în matrice, ajungînd practic la zero pentru catalizatorul AgM + + 7,6 Sb.

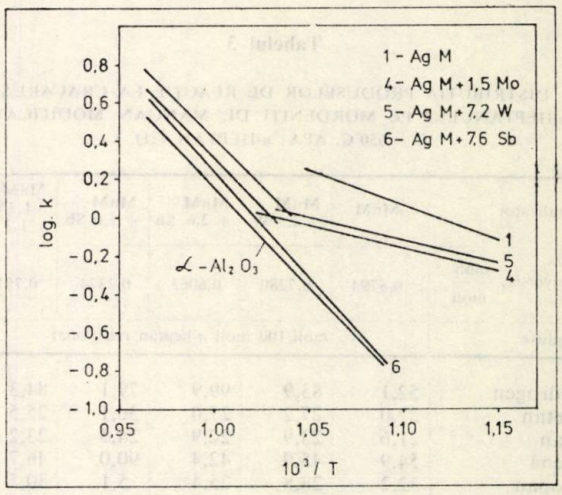


Fig. 2. Activităţile la cracarea *n*-heptanului pe mordeniţi de argint modificaţi în matrice, comparativ cu α-Al_2O_3.

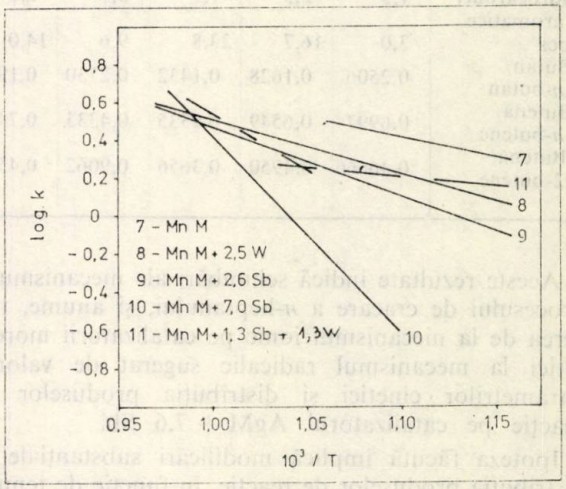


Fig. 3. Activităţile la cracarea *n*-heptanului pe mordeniţi de mangan modificaţi în matrice.

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA *n*-HEPTANULUI PE MORDENIȚI DE ARGINT MODIFICAȚI
(t = 650°C, APA: *n*-HEPTAN 1:1)

Catalizator	AgM	AgCrM	AgCoM	Ag M + 1,5 Mo	AgM + 7,2 W	AgM + 7,6 Sb
Conversia, moli/mol	0,6391	0,6549	0,6058	0,4212	0,4541	0,092
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)					
Hidrogen	91,4	71,1	89,4	135,1	161,5	27,5
Metan	20,5	22,4	23,3	26,3	23,5	53,4
Etan	20,8	20,8	21,8	19,0	14,2	17,0
Etenă	41,0	37,8	37,8	35,0	29,9	109,4
Propan	30,7	28,7	25,9	18,7	16,0	0,8
Propenă	75,7	73,3	72,4	71,5	73,3	39,1
Butani	13,1	15,0	15,2	10,6	9,2	0,3
Butene	26,6	30,6	33,0	34,2	36,4	18,7
Butadienă	2,2	2,4	2,8	3,6	3,1	1,5
Hidrocarburi aromatice	1,9	1,7	2,1	5,5	2,9	0,3
Cocs	4,0	23,5	13,4	32,6	25,2	2,8
i-Butan/*n*-butan	0,2584	0,1998	0,2013	0,1376	0,1495	0,035
i-Butenă/*n*-butene	0,7642	0,7300	0,6348	0,8274	0,5415	0
1-Butenă/2-butenă	0,5150	0,4991	0,5390	0,5278	0,4502	1,9634

Tabelul 3

DISTRIBUȚIA PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA *n*-HEPTANULUI PE MORDENIȚI DE MANGAN MODIFICAȚI
(t = 650°C, APA: *n*-HEPTAN 1:1)

Catalizator	MnM	MnM + + 2,5 W	MnM + + 2,6 Sb	MnM + + 7,0 Sb	MnM + + 1,3 W + + 1,3 Sb
Conversia, moli/moli	0,8794	0,7280	0,6063	0,2374	0,7516
Produse	moli/100 moli *n*-heptan reacționat				
Hidrogen	52,1	83,9	99,9	79,1	84,3
Metan	22,0	27,2	27,0	56,1	25,5
Etan	21,6	23,9	22,9	24,5	23,2
Etenă	54,9	45,9	42,4	90,0	46,7
Propan	32,2	28,8	25,4	5,1	30,5
Propenă	79,8	71,4	72,6	46,3	71,6
Butani	14,6	15,5	14,3	2,3	15,7
Butene	22,4	28,8	30,5	23,6	25,7
Butadienă	2,5	2,7	3,1	3,0	3,2
Hidrocarburi aromatice	1,3	2,5	1,7	0,9	2,5
Cocs	3,0	16,7	23,8	9,6	14,0
i-Butan/*n*-butan	0,2506	0,1628	0,1432	0,2730	0,1951
i-Butenă/*n*-butene	0,6997	0,6549	0,9335	0,4335	0,7484
1-Butenă/2-butene	0,46666	0,4950	0,3656	0,9062	0,4574

Aceste rezultate indică schimbări ale mecanismului procesului de cracare a *n*-heptanului, și anume, trecerea de la mecanismul ionic pe catalizatorii mordenitici la mecanismul radicalic sugerat de valorile parametrilor cinetici și distribuția produselor de reacție pe catalizatorul AgM + 7,6 Sb.

Ipoteza făcută implică modificări substanțiale în distribuția produselor de reacție, în funcție de temperatură pe catalizatorii mordenitici modificați în matrice, spre deosebire de catalizatorii mordenitici modificați prin dublu schimb ionic, la care temperatura influențează în mică măsură distribuția produselor de reacție, pînă la grade de conversie a *n*-heptanului care depășesc 90% [2].

Datele de distribuție a produselor de reacție la temperaturi diferite, în domeniul 575—750°C, pe catalizatorii mordenitici modificați în matrice și, pentru comparație, în procesul termic, omogen și eterogen (α-Al_2O_3), la cracarea *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă, prezentate în tabelele 4—7, aduc confirmări experimentale suplimentare în sprijinul ipotezei modificării mecanismului de reacție în intervalele de temperatură delimitate de valori constante ale energiilor aparente de activare.

Într-adevăr, compoziția caracteristică procesului de cracare radicalică apare pe catalizatorii cu energie aparentă de activare mare, sau în domeniile de temperatură în care panta dreptelor din graficele Arrhenius este mare, în timp ce la temperaturi relativ coborîte, sub 650°C, distribuția caracteristică mecanismului ionic de cracare se menține în cazul tuturor catalizatorilor mordenitici experimentați.

Este interesant de subliniat faptul că, pe catalizatorii în care schimbul ionic s-a făcut cu un cation foarte activ, iar modificarea în matrice cu adaosuri în cantități relativ mici, cum este catalizatorul MnM + + 2,6 Sb, schimbarea distribuției produselor de reacție în funcție de temperatură (tabelul 8) se face continuu, iar valorile constantelor vitezelor de reacție se situează între valorile găsite prin folosirea catalizatorului mordenitic de bază și catalizatorului modificat în matrice cu cantități mari de Sb_2O_3.

Compararea datelor din tabelul 4 pentru procesul termic omogen și eterogen pe Al_2O_3, precum și a acestora cu datele de distribuție obținute pe catalizatorii mordenitici modificați în matrice pune în evidență diferențe importante în distribuția produselor de reacție, mai ales pentru olefinele C_4 și 1-pentenă. Aceste rezultate reprezintă dovezi suplimentare în

Tabelul 4

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA DISTRIBUȚIEI PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA NECATALITICĂ A *n*-HEPTANULUI

Temperatura, °C	675		700		725		750	
Proces	α-Al_2O_3	Omogen	α-Al_2O_3	Omogen	α-Al_2O_3	Omogen	α-Al_2O_3	Omogen
Conversia, $\frac{moli}{mol}$	0,2444	0,2909	0,4651	0,5400	0,5636	0,5863	0,7979	0,8180
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)							
Hidrogen	35,8	48,0	42,3	32,8	42,9	50,2	44,9	64,1
Metan	54,7	57,0	57,6	64,9	59,7	56,9	68,9	66,9
Etan	17,0	24,1	16,2	23,2	14,4	15,2	13,7	14,1
Etenă	129,9	127,2	141,1	131,2	143,5	148,3	158,0	160,0
Propan	2,2	1,1	2,0	1,2	1,5	1,2	1,5	1,2
Propenă	43,1	45,3	49,4	46,3	49,8	49,3	50,0	47,9
Butani	1,2	0,03	0,9	0,7	0,4	0,4	0,4	0,3
1-Butenă	14,0	19,1	15,3	17,0	14,3	16,6	13,0	13,8
i-Butenă	0,1	—	—	—	—	—	—	—
2-Butene	3,8	0,8	3,8	1,2	2,0	1,3	1,9	1,1
Butadienă	2,5	4,2	4,0	5,8	4,9	6,2	7,4	8,7
1-Pentenă	3,5	10,0	3,8	5,9	3,4	4,5	3,0	3,2
Benzen	—	0,4	—	0,2	—	0,1	0,08	0,05
Toluen	—	0,3	—	0,1	—	0,1	0,03	0,06
Xileni	—	0,2	—	0,4	—	0,2	0,01	0,04
Cocs	4,5	—	3,8	—	2,3	—	2,0	—
i-Butenă/*n*-butene	0,006	0	0	0	0	0	0	0
1-Butenă/2-butene	3,68	23,87	4,03	14,17	7,15	12,77	6,84	12,55

Tabelul 5

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA DISTRIBUȚIEI PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA *n*-HEPTANULUI PE CATALIZATORUL AgM + 7,2 W

Temperatura, °C	575	675	700	720	750
Conversia, $\frac{moli}{mol}$	0,3893	0,4833	0,5207	0,6425	0,8315
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)				
Hidrogen	99,1	171,4	124,7	107,5	83,1
Metan	16,3	40,3	57,3	61,5	69,9
Etan	16,1	13,6	17,2	18,0	17,9
Etenă	27,2	58,7	92,8	108,0	129,0
Propan	35,4	5,3	2,3	1,9	1,6
Propenă	60,4	67,1	45,5	45,8	49,5
Butani	21,3	2,8	1,0	0,7	0,4
1-Butenă	5,6	7,1	10,1	10,0	9,6
i-Butenă	14,76	18,14	1,98	1,80	0,40
2-Butene	11,7	14,4	10,5	9,2	5,6
Butadienă	2,1	6,5	8,4	9,4	12,0
1-Pentenă	0,12	0,56	1,33	1,69	1,83
Benzen	0,45	0,70	0,82	0,77	0,31
Toluen	1,40	2,40	2,19	1,24	0,36
Xileni	1,00	0,35	0,32	0,14	0,06
Cocs	19,3	29,0	23,4	23,7	15,2
i-Butenă/*n*-butene	0,8531	0,8436	0,0962	0,0940	0,0260
1-Butenă/2-butene	0,4239	0,4907	0,9848	1,1010	1,6980

Tabelul 6

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA DISTRIBUȚIEI PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA *n*-HEPTANULUI PE CATALIZATORUL AgM + 7,6 Sb

Temperatura, °C	600	700	725	750
Conversia, $\frac{moli}{mol}$	0,0790	0,4000	0,6781	0,8440
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)			
Hidrogen	61,0	49,3	56,0	61,3
Metan	23,0	57,2	67,9	74,3
Etan	17,7	16,8	16,4	15,1
Etenă	34,0	129,7	145,1	149,0
Propan	14,8	1,2	1,2	1,3
Propenă	50,3	46,7	48,5	49,2
Butani	4,9	0,4	0,3	0,3
1-Butenă	4,3	11,7	10,4	8,9
i-Butenă	7,4	—	—	—
2-Butene	4,1	4,7	6,2	4,5
Butadienă	0,9	7,2	9,1	10,8
1-Pentenă	0,07	3,17	2,49	1,74
Benzen	—	0,09	0,08	0,05
Toluen	—	0,06	0,06	0,04
Xileni	—	0,01	0,01	0,01
Cocs	14,1	3,3	4,4	5,2
i-Butenă/*n*-butene	0,881	0	0	0
1-Butenă/2-butene	1,049	2,489	1,677	1,978

sprijinul ipotezelor formulate recent de Adelson și colaboratorii [3] și Pauşkin și colaboratorii [4] cu privire la rolul specific al catalizatorilor în etapele de inițiere a proceselor radicalice de piroliză catalitică a hidrocarburilor.

Principalele reacții secundare puse în evidență în procesul de cracare a *n*-heptanului în prezența vaporilor de apă, pe catalizatorii mordenitici modificați, sînt reacțiile de aromatizare.

Activitate maximă de aromatizare a prezentat mordenitul de argint modificat în matrice prin adaos de WO_3. Formarea în principal a toluenului sugerează un mecanism de aromatizare prin dehidrociclizarea *n*-heptanului, și nu prin reacții de polimerizare a olefinelor inferioare C_2—C_3. Benzenul și xilenii s-ar forma în acest caz prin disproporționarea toluenului, reacție specifică pentru catalizatorii mordenitici [5].

Tabelul 7

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA DISTRIBUȚIEI PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA *n*-HEPTANULUI PE CATALIZATORUL MnM + 7,6 Sb

Temperatura, °C	600	725	750	750
Conversia, $\frac{\text{moli}}{\text{mol}}$	0,1785	0,7464	0,7807	0,9233
Produse	moli/100 moli *n*-heptan reacționat)			
Hidrogen	8,4	120,7	81,5	113,1
Metan	21,8	75,2	98,4	86,8
Etan	20,2	16,3	22,0	14,6
Etenă	35,4	127,1	137,5	141,7
Propan	23,2	1,2	1,6	1,3
Propenă	54,3	44,8	41,7	45,1
Butani	11,2	0,4	0,4	0,4
1-Butenă	3,9	7,9	5,5	6,2
i-Butenă	9,4	2,0	2,3	1,7
2-Butene	9,6	6,3	5,1	5,2
Butadienă	2,5	10,6	8,7	11,6
1-Pentenă	0,26	1,14	1,04	0,76
Benzen	—	0,22	0,26	0,06
Toluen	—	0,22	0,28	0,10
Xileni	—	0,04	0,06	0,02
Cocs	5,4	10,3	6,1	7,6
i-Butenă/ *n*-butene	0,696	0,444	0,217	0,149
1-Butenă/ 2-butene	0,406	1,254	1,078	1,192

Tabelul 8

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA DISTRIBUȚIEI PRODUSELOR DE REACȚIE LA CRACAREA *n*-HEPTANULUI PE CATALIZATORUL MnM + 2,6 Sb

Temperatura, °C	575	675	700	725	750
Conversia, $\frac{\text{moli}}{\text{mol}}$	0,4051	0,6736	0,7461	0,8004	0,8715
Produse	(moli/100 moli *n*-heptan reacționat)				
Hidrogen	76,0	102,9	98,1	79,3	86,7
Metan	15,6	33,0	38,4	68,3	75,9
Etan	17,9	21,9	21,9	15,8	14,0
Etenă	26,9	52,1	64,6	114,9	141,1
Propan	36,7	21,2	19,0	4,4	2,5
Propenă	62,4	72,6	73,2	63,2	53,7
Butani	22,9	11,1	9,4	2,3	1,1
1-Butenă	4,1	3,4	4,6	4,3	4,0
i-Butenă	10,6	13,4	10,3	8,6	5,5
2-Butene	9,4	10,7	9,6	8,4	6,3
Butadienă	1,6	4,3	4,1	4,7	5,9
1-Pentenă	0,13	0,15	0,16	0,41	0,42
Benzen	0,15	0,14	0,13	0,11	0,08
Toluen	0,36	0,36	0,31	0,17	0,08
Xileni	0,21	0,18	0,16	0,08	0,06
Cocs	7,4	8,4	7,3	4,1	7,4
i-Butenă/ *n*-butene	0,785	0,950	0,725	0,677	0,534
1-Butenă/ 2-butene	0,436	0,318	0,479	0,512	0,635

Peralelismul existent între cantitatea de hidrocarburi aromatice și cocsul determinat pe catalizatorii cercetați indică cu mare probabilitate că formarea cocsului are loc prin intermediul hidrocarburilor aromatice, și nu ca o reacție determinată de „selectivitatea de formă" a zeolitului [6], aceasta, de altfel, și în legătură cu dimensiunile relativ mari ale porilor mordeniților, la care selectivitatea de formă a putut fi pusă în evidență numai la molecule mari, cum sînt trimetilbenzenii [7].

Concluzii

Din datele experimentale prezentate rezultă că prin modificarea compoziției mordeniților se obțin catalizatori cu activitate variabilă și cu selectivități în produse modificate, ceea ce permite dirijarea procesului de cracare în funcție de produsul dorit.

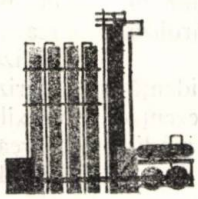
Datele cinetice și de distribuție a produselor de reacție indică posibilitatea sintezei unor catalizatori cu proprietăți catalitice specifice, distincte pe intervale diferite de temperatură, în care este predominant mecanismul ionic sau radicalic de cracare a hidrocarburilor.

S-au obținut argumente suplimentare în favoarea unui mecanism radicalic eterogen modificat față de descompunerea termică omogenă a hidrocarburilor.

Bibliografie

1. POP, GR., PETRE, C., POP, E. și TOMI, P., Neftehimia, **19**, nr. 4, 1979, p. 587.
2. POP, GR., MUSCA, G., POP, E., TOMI, P. și IVĂNUȘ, G. Rev. Chimie **31**, nr. 4, 1981
3. ADELSON, S. V., VORONȚOVA, T. A., MELNICOVA, S. A., NICONOV, V, I., SOCOLOVSCAIA, V. G. și IVAROVA, E. V. Neftehimia, **19**, nr. 4, 1979, p. 577.
4. EGHIAZAREV, I. G., CERES, B. H., KRUTKO, N. I., TROHIMEȚ, A. I. și PAUȘKIN, I. M. Neftehimia, **19**, nr. 4, 1979, p. 592.
5. YASHIMA, T., MOSLEHI, H. și HARA, N. Bull. Japan Petrol. Inst., **12**, 1970, p. 106.
6. ROLLMANN, L. D. și WALSH, D. E. J. Catal., **56**, 1979, p. 139.
7. NAMBA, S., IWASE, O., TAKAHASHI, N., YASHIMA, T. și HARA, N. J. Catal., **56**, 1979, p. 445.

Intrat în redacție: 28. X. 1980



RADU AVRAM
MARIAN TRIFAN
LAMBRACHE PAPAHAGI

Acțiunea sinergetică a naftenaților de mangan și sodiu în procesul oxidării *n*-alcanilor.

I. Oxidarea *n*-dodecanului și *n*-hexadecanului

C.Z. 542.943.7:547.21

S-a studiat procesul oxidării n-dodecanului și n-haxadecanului în vederea stabilirii acțiunii sinergice a catalizatorilor pe bază de mangan și sodiu. S-a urmărit dinamica acumulării acizilor și a compușilor peroxidici și s-a determinat repartiția acizilor monocarboxilici.

The synergetic action of manganese and sodium catalysts was studied in the oxidation process of n-dodecane and n-hexadecane. The development of the oxidation process was appreciated by determining peroxide and carboxylic oxygen and the distribution of the monocarboxylic acids was determined.

Изучался процесс окисления н-додекана и н-гексадекана с целью выявления синергетического действия катализаторов на основе марганца и натрия. Обследовалась динамика накопления кислот и перекисных соединений, а также определялось распределение монокарбоксильных кислот.

Oxidarea *n*-alcanilor în prezența unor amestecuri de catalizatori a fost studiată într-o serie de lucrări, care tratează aspecte multiple legate de cinetica și mecanismul reacțiilor de oxidare.

Un aspect important în stabilirea mecanismului reacției de oxidare a *n*-alcanilor constă în determinarea locului de atac al oxigenului asupra carbocatenei. Este cunoscut faptul că utilizînd catalizatori pe bază de Mn, Co, Fe, Ni, Cr etc., catena *n*-alcanilor este atacată de către oxigen preferențial spre mijloc [1—4]. În cazul utilizării unor amestecuri sinergetice de catalizatori (Co : K, de exemplu) ruperea catenei se face preferențial spre mijlocul acesteia [5].

În literatură sînt citate lucrări în care se utilizează drept catalizatori săruri de Mn și Na ale acizilor C_5-C_9 în diferite raporturi [6], precum și catalizatori de tipul Mn : K (stearați [7, 8], săruri ale acizilor C_5-C_9 și acetilacetonați [9, 10]).

În această lucrare se studiază influența amestecului de naftenat de Mn și Na asupra oxidării în fază lichidă a *n*-alcanilor; s-a determinat compoziția amestecurilor de acizi monocarboxilici, în vederea stabilirii locului de atac al oxigenului asupra carbocatenei.

Partea experimentală

Au fost supuși oxidării *n*-dodecan și *n*-hexadecan cu o puritate de peste 99,5%. Drept catalizator a fost utilizat un amestec de naftenați de Mn și Na, în raport molar 1 : 1. Oxidările s-au efectuat într-un reactor din sticlă cu un volum de 100 cm³, prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă din sticlă, prin care s-a barbotat aerul cu un debit de 25 l/h. În reactor au fost oxidate probe de 47 g *n*-alcani, utilizînd catalizator în proporție de 1 mol la 100 moli *n*-alcan.

Oxidarea a fost condusă pînă la atingerea unui indice de aciditate de 70 mg KOH/g, în două etape, și anume:

— inițiere la temperatura de 140°C, timp de 60 min;

— oxidarea propriu-zisă, care a avut loc la temperaturile de 110 și 120°C.

În timpul oxidării, la anumite intervale de timp, masei de reacție i s-au determinat indicele de aciditate și indicele de peroxid, iar la sfîrșitul reacției, indicele de aciditate, saponificare, carbonil, hidroxil și ester. Prelucrarea masei de reacție în vederea separării acizilor monocarboxilici s-a făcut conform schemei din figura 1.

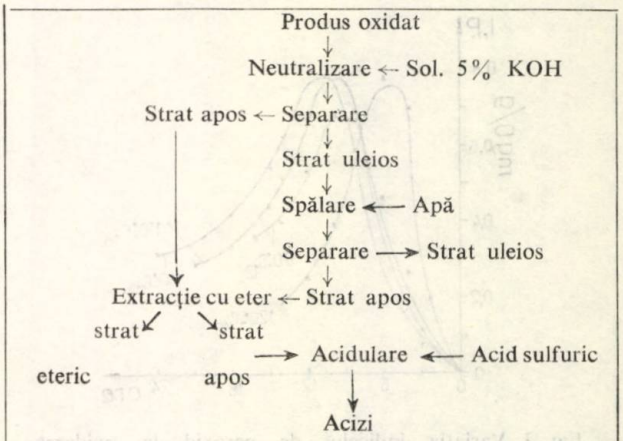


Fig. 1. Prelucrarea masei de reacție în vederea separării acizilor.

Dr. ing. RADU AVRAM, dr. ing. MARIAN TRIFAN și dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică

Tabelul 1

VALORILE FINALE ALE INDICILOR DE ACIDITATE (I.A.) (mg KOH/g), SAPONIFICARE (I.S.) (mg KOH/g), ESTER (I.E.) (mg KOH/g), HIDROXIL (I.OH.) (mg KOH/g) ŞI CARBONIL (I.CO.) (mg O/g).

Temperatura, °C	*n*-Dodecan					*n*-Hexadecan				
	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH.	I.CO.	I.A.	I.S.	I.E.	I.OH.	I.CO.
110	67,2	143,83	75,23	13,66	7,31	68,60	129,75	62,55	11,95	10,24
120	70,2	160,48	91,60	15,36	8,78	68,88	112,68	42,48	13,66	11,22

Pentru determinarea compoziţiei acizilor formaţi, aceştia au fost cromatografiaţi ca esteri metilici.

Rezultate obţinute

Dinamica acumulării acizilor şi a compuşilor peroxidici în procesul oxidării *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului, la temperaturile de 110 şi 120°C, sînt prezentate în graficele din figurile 2 şi 3.

Din datele prezentate în figura 2 se constată că viteze mai mari de acumulare a acizilor se obţin în cazul în care se lucrează la temperatura de 120°C. La aceeaşi temperatură, acumularea acizilor se face mai rapid în cazul *n*-hexadecanului. În ceea ce priveşte acumularea peroxizilor, aceasta se face cu viteze mici (valoarea maximă a indicelui de peroxid nu depăşeşte 1 mg 0/g). Din tabelul 1 se constată că acumularea esterilor, a alcoolilor şi a compuşilor carbonilici are loc în cantităţi mai mari la temperatura de 120°C.

Prelucrînd masele de reacţie conform schemei din figura 1, s-au separat acizii monocarboxilici, care au fost cromatografiaţi. Pe baza cromatogramelor au fost calculate procentele molare ale acizilor rezultaţi în urma oxidării *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului (fig. 4—7).

Din diagramele din figura 4—7 se observă că se obţin cantităţi mai mari de acizi Cn/2-Cn în cazul oxidărilor efectuate la temperatura de 110°C.

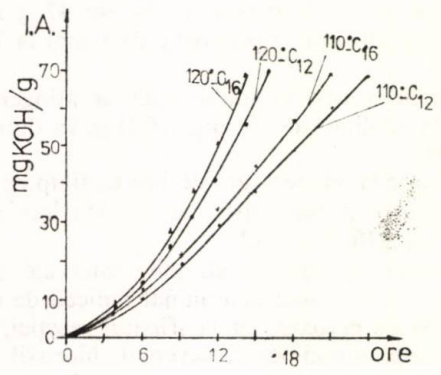


Fig. 2. Variaţia indicelui de aciditate la oxidarea *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului (110 şi 120°C).

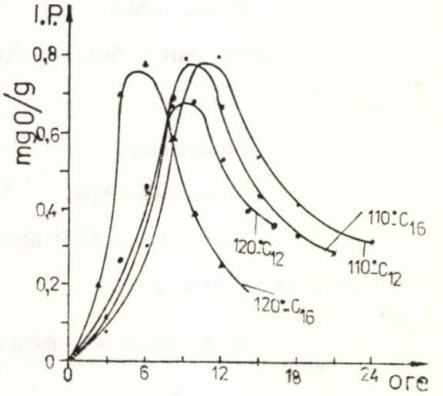


Fig. 3. Variaţia indicelui de peroxid la oxidarea *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului (110 şi 120°C).

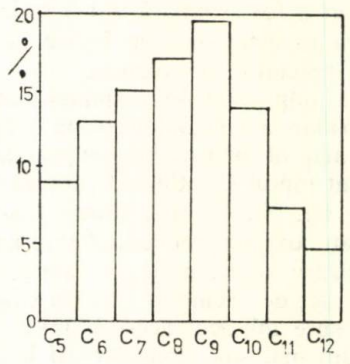


Fig. 4. Compoziţia acizilor rezultaţi la oxidarea *n*-dodecanului, 110°C.

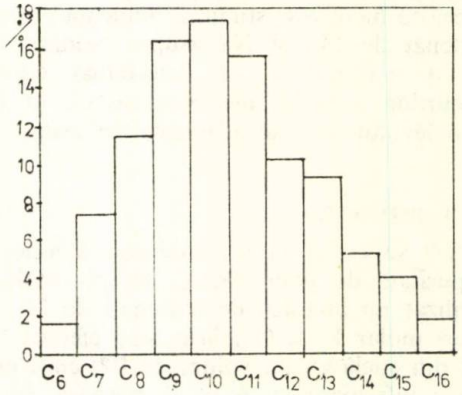


Fig. 5. Compoziţia acizilor rezultaţi la oxidarea *n*-hexadecanului 110°C.

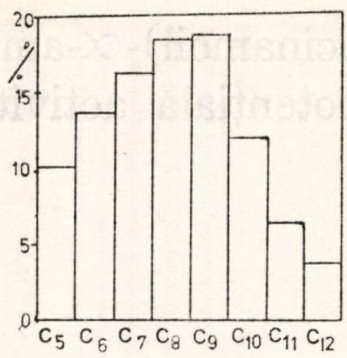


Fig. 6. Compoziţia acizilor rezultaţi la oxidare *n*-dodecanului, 120°C.

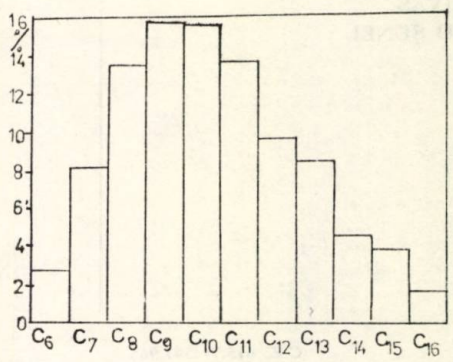


Fig. 7. Compoziţia acizilor rezultaţi la oxidarea *n*-hexadecanului, 120°C.

Concluzii

În urma oxidării *n*-dodecanului şi *n*-hexadecanului la temperaturile de 110 şi 120°C, în prezenţa naftenaţilor de Mn şi Na, în raport molar 1 : 1, în fază lichidă cu aer se constată următoarele:

a. Acumularea în timp a peroxizilor în masa de reacţie se face cu viteză relativ mică; valoarea indicelui de peroxid nu depăşeşte 1 mg O/g.

b. Vitezele de acumulare a acizilor sînt mai mari la 120°C decît la 110°C, iar la aceeaşi temperatură sînt mai mari în cazul *n*-hexadecanului decît în cazul *n*-dodecanului.

c. Caracteristicile produsului oxidat: indice de ester, de hidroxil şi de carbonil, sînt mai mici la temperatura de 110°C, decît la 120°C.

d. Procentele de acizi Cn/2—Cn sînt mai mari în cazul oxidărilor efectuate la 110°C, decît cele efectuate la 120°C.

e. Durata oxidărilor la temperatura de 120°C este mai mică decît cea de la temperatura de 110°C.

Bibliografie

1. ERMOLAEVA, L., MOSCOVICI, L. şi FREIDIN, B. Neftepererab. Neftekhim, **35**, 1968.
2. BOULT, V., WADE, G. şi TENNANT, G. Brevet Anglia, 1143213, 19 febr., 1969.
3. DRIMUŞ, I. şi PAPAHAGI, L. Rev. Roumaine Chim., **20**, nr. 7, 1975.
4. DRIMUŞ, I. şi PAPAHAGI, L. Rev. Roumaine Chim., **23**, nr. 2, 1978.
5. PAPAHAGI, L., TRIFAN, M. şi AVRAM, R. Bul. Inst. politehnic-Bucureşti, **41**, nr. 2, 1979.
6. PERCENKO, A. A., GORIAŞKOVA, G. A. şi OBERENKO, A. V. Neftepererab. Neftekhin., **1**, 1970, p. 32.
7. MANAKOV, M. N. Khim. Prom., **9**, 1974, p. 95.
8. VOSKRESENSKAYA, N. K. Zh. Prik. Khim., **49**, 1976, p. 1117.
9. VIHAREV, A. A., STROEJKO, A. M., FEDOTOVA, V. M. şi BIBICEV, V. M. Himiceskaia Tehnol., **29**, 1979, p. 2.
10. SAFRANSKII, E. L. şi NAUMOVA, R. I. Neftepererab. Neftekhim., **10**, 1972, p. 11.

Intrat în redacţie: 21.I.1980

* * *

brevet

ANVELOPA RADIALĂ CU CARCASĂ CONTINUĂ ŞI PROCEDEU DE REALIZARE

BREVET R.S.R. nr. 66662

Invenţia se referă la o anvelopă radială cu carcasă continuă şi procedeu de realizare a acesteia.

Carcasa anvelopei conform invenţiei este formată dintr-un cablu continuu, dispus radial după generatoarea tobei existente de confecţie, astfel încît în jurul taloanelor, în zona umpluturii se formează nişte bucle continue în porţiunea de deasupra jantei, straturile avînd posibilitatea întrepătrunderii sau a aşezării separate a acestora, după mărimea şi destinaţia anvelopei.

Procedeul de realizare constă din înfăşurarea în spirală a unui cord textil sau metalic sub formă de cablu continuu, paralel în jurul a două fascicule de sîrmă sau taloane, la un pas, stabilit corespunzător rezistenţei cordului utilizat şi numărului de Ply Rating al anvelopei, pe partea opusă dintre taloane aplicîndu-se, la confecţia fiecăruia, cîte o umplutură de cauciuc, la tipodimensiunile impuse.

În timpul înfăşurării se aplică concomitent o peliculă de cauciuc la anvelopele destinate a rula în afara străzii, straturile de cord realizîndu-se prin înfăşurări de cablu separate în zona de flanc şi coamă, printr-o peliculă de cauciuc, pentru sporirea rigidităţii acestor zone, pentru susţinerea şi fixarea fiecărui talon utilizîndu-se cîte un cap electromagnetic prevăzut cu nişte role-butoiaş de alunecare, aşezate într-un unghi cuprins între 70°—90°, în jurul taloanelor dezvoltîndu-se un cîmp electromagnetic puternic, care le menţine depărtate între ele, la o distanţă stabilă, constantă şi paralelă, astfel încît, după încheierea operaţiei de înfăşurare în spirală, rezultă un corp cilindric cu cablurile de cord situate de la un talon la celălalt, continue, succesive şi paralele cu generatoarea cilindrului, acest corp cilindric transbordîndu-se axial pe o tobă extensibilă prevăzută cu nişte segmenţi metalici de o anumită configuraţie, peste care, în prealabil, s-a aşezat o peliculă de cauciuc calandrată, care înfăşoară complet toba şi a cărei lăţime este mai mare decît cea a tobei cu 20—40%; prin umflare toba îşi măreşte diametrul şi apasă uniform pe toată suprafaţa interioară a cilindrului metalic rezultat din înfăşurarea în spirală.

Urmează o serie de faze în vederea consolidării întregii construcţii şi carcasa continuă obţinută trece la operaţia de călcare, după care se obţine semifabricatul care urmează a fi supus fazei de centurare.

Dosar nr. 88718
Data înregistrării: 14.12.1976
Data publicării: 25.01.1980

Int. Cl²: B60/C9/04
Titular: Întreprinderea de anvelope „Victoria"—Floreşti

CONSTANTIN BUDEANU
ELENA IVAS
VALERIU ŞUNEL

Noi derivaţi ai N-(*p*-nitrocinamoil)-α-amino-acizilor cu potenţială activitate antitumorală

C.Z. 615.71:547.965

În scopul obţinerii de noi substanţe cu potenţială acţiune antitumorală s-au preparat derivaţi ai N-(p-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor prin condensarea clorurii acidului p-nitrocinamic cu unii α-aminoacizi. Aceşti derivaţi au fost trecuţi în 2-β-(p-nitrostiril)-Δ²-oxazolin-5-onele respective prin ciclizare sub acţiunea deshidratantă a anhidridei acetice.

In order to obtain new compounds with potential antitumoural action, new derivatives of N-(p-nitrocinnamoyl) -α-aminoacids were prepared by the condensation of p-nitrocinnamic acid chloride with α-aminoacides. These derivatives were then converted into the corresponding 2-β(p-nitrostyryl)-Δ²-oxazolinones by cyclization under the action of acetic anhydride.

В целях получения новых соединений с потенциальным антиопухольным действием получены производные и-(п-нитроцинамоил)-α-аминокислот путем конденсации хлорангидрида п-нитроцинамовой кислоты с некоторыми α-аминокислотами. Эти производные переводились в соответствующие 2-β-(п-нитростирил)-Δ²-оксазолин-5-оны путем циклизации под дегидратирующим действием ацетангидрида.

Antimetaboliţii reprezintă un grup de produse sintetice care, din punct de vedere chimic, sînt analoage, iar biologic sînt antagoniste unor produse metabolice care intervin în sinteza proteinelor naturale. Antimetaboliţii antitumorali îşi exercită activitatea de inhibiţie pe căi diferite, în funcţie de procesul metabolic la care participă, avînd selectivitate de acţiune asupra ţesuturilor neoplazice. După cum este cunoscut, printre substanţele care inhibă creşterea tumorilor maligne se numără şi unii antagonişti ai acizilor aminici.

Numeroşi cercetători au sintetizat o serie de derivaţi ai α-aminoacizilor constatînd pentru unii dintre ei o activitate citostatică exercitată prin efectul antagonist al acidului aminic sau al dipeptidului respectiv [1—10].

Ţinînd seamă de aceste rezultate, s-a propus să se cupleze acidul *p*-nitrocinamic cu o serie de aminoacizi, cum ar fi: acidul L-asparagic, L-asparagina, acidul L-glutamic şi DL-metionină, precum şi să se sintetizeze Δ²-oxazolin-5-onele provenite de la *p*-(nitrocinamoil)-α-aminoacizii respectivi.

Partea experimentală

Clorura acidului p-nitrocinamic (I)

A fost obţinută din acid *p*-nitrocinamic şi clorură de tionil, după metoda folosită de Meyer [11].

Sinteza N-(p-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor (II—V)

Într-un vas de reacţie prevăzut cu agitator mecanic şi un sistem de răcire, se introduc 250 ml apă distilată, 0,10 moli α-aminoacid şi 0,6 moli bicarbonat de sodiu. După dizolvarea reactanţilor se porneşte agitatorul, şi la temperatura de 8—10°C se introduce, prin picurare, în timp de 3 h, o soluţie din 0,10 moli clorura acidului *p*-nitrocinamic în 100 ml benzen anhidru. După introducerea întregii cantităţi de soluţie benzenică, se mai continuă agitarea încă 60 min, menţinînd temperatura între aceleaşi limite.

Se separă prin filtrare la vid excesul de bicarbonat de sodiu nedizolvat. Filtratul format dintr-un strat apos inferior şi un strat benzenic superior se separă cu ajutorul unei pîlnii de separare. Stratul apos se tratează sub agitare cu o soluţie de acid clorhidric 15% pînă la pH = 4—5, cînd se separă o cantitate mică dintr-un produs insolubil, care se îndepărtează prin filtrare la vid. Filtratul se acidulează pînă la pH = 1,5—2, cînd se separă produse solide incolore. Prin recristalizare din apă la fierbere, se obţin produsele finale de reacţie cu randamente cuprinse între 75 şi 85% (calculate în raport cu α-aminoacizii folosiţi în reacţia cu clorura acidului *p*-nitrocinamic) şi cu puncte de topire fixe.

Sinteza 2-β-(p-nitrostiril)-Δ²-oxazolin-5-onelor (VI—IX)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,02 moli de N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacid (II—V), 16 ml anhidridă acetică şi se încălzeşte

Prof. dr. doc. CONSTANTIN BUDEANU, dr. chim. ELENA IVAS şi dr. chim. VALERIU ŞUNEL, Institutul politehnic—Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUȘILOR (II—IX)

Compus	Formula moleculară	C, %		H, %		N, %		Temperatura de topire, °C	Randament, %
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit		
II	$C_{13}H_{12}N_2O_7$	50,65	49,17	3,92	3,82	9,07	9,43	255	85,0
III	$C_{13}H_{13}N_3O_6$	50,81	51,19	4,26	4,59	13,62	13,87	196	82,6
IV	$C_{14}H_{14}N_2O_7$	52,17	51,80	4,37	4,21	8,69	9,18	200	75,0
V	$C_{14}H_{16}N_2O_5S$	51,85	52,32	4,94	5,16	8,64	8,97	204	79,2
VI	$C_{13}H_{10}N_2O_6$	53,79	54,23	3,47	3,35	9,65	9,96	195	75,0
VII	$C_{13}H_{11}N_3O_5$	53,98	54,09	4,94	5,10	11,07	11,35	160	73,8
VIII	$C_{14}H_{12}N_2O_6$	55,26	55,65	3,97	4,41	9,20	9,38	136	70,4
IX	$C_{14}H_{14}N_2O_4S$	54,90	55,21	4,97	4,98	9,15	9,29	136—138	65,0

Tabelul 2

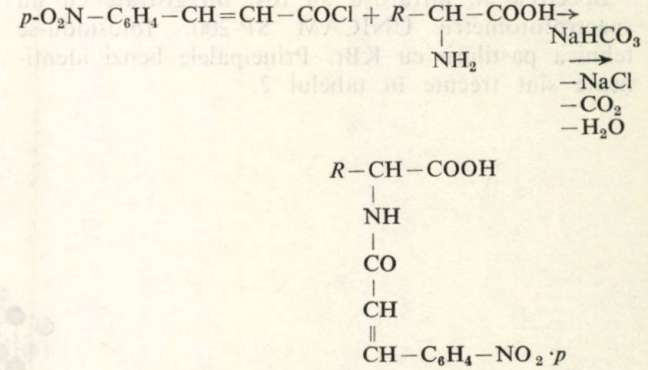
VIBRAȚII CARACTERISTICE ÎN IR (cm^{-1}) ALE COMPUȘILOR II—IX

Compus	ν_{N-H}	$\nu_{C=O}$	ν_{NO_2}		$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-O-C}	Nucleu benzenic *p*-disubstituit
			sim.	asim.				
II	3 150	1 660	1 360	1 540	—	1 450	—	885
III	3 200	1 665	1 360	1 540	—	1 475	—	860
IV	3 350	1 640	1 360	1 540	—	1 500	—	870
V	3 100	1 645	1 360	1 540	—	1 482	—	810
VI	3 125	1 675	1 360	1 540	1 620	1 465	1 080	880
VII	3 190	1 700	1 360	1 540	1 620	1 475	1 070	845
VIII	3 200	1 800	1 360	1 540	1 620	1 495	1 080	820
IX	3 100	1 770	1 360	1 540	1 620	1 500	1 084	828

pe baie de apă timp de 2 h. După răcire, amestecul de reacție se toarnă în fir subțire într-un amestec format din 150 ml eter etilic anhidru și 30 ml eter de petrol anhidru. După decantare, din amestecul de solvenți rămîne o masă vîscoasă, care prin spălări repetate cu eter etilic anhidru se solidifică, transformîndu-se într-o pulbere fină. Se filtrează la vid și apoi se menține timp de 6 h la temperatura de 50°C, într-o etuvă cu vid. Produsele obținute sînt solide, de culoare galbenă, cu puncte de topire fixe. Randamentul este de 65—75% față de N-(*p*-nitrocinamoil)--α-aminoacizii (II—V) utilizați.

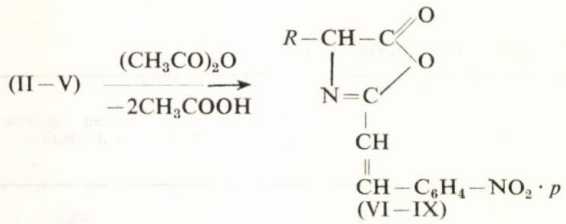
Rezultate și discuții

Prin condensarea clorurii acidului *p*-nitrocinamic (I) cu acidul L-asparagic, L-asparagina, acidul L-glutamic și DL-metionina, în prezența unei soluții de bicarbonat de sodiu, s-au obținut acidul N-(*p*-nitrocinamoil)-*L*-asparagic (II), N-(*p*-nitrocinamoil)-L-asparagină (III), acidul N-(*p*-nitrocinamoil)-L-glutamic (IV) și N-(*p*-nitrocinamoil)--DL-metionina (V).



(II) $R = -CH_2-COOH$; (III) $R = -CH_2-CO-NH_2$;
(IV) $R = -(CH_2)_2-COOH$ (V) $R = -(CH_2)_2-S-CH_3$

În general, pentru obținerea Δ^2-oxazolin-5-onelor din N-acil-α-aminoacizi este necesar să se activeze funcția carboxil a acestor produse. Printre agenții de activare, anhidrida acetică a fost cel mai mult utilizată [4, 5, 9, 12—14]. În diferite lucrări s-a încercat să se explice modul cum influențează factorii structurali formarea Δ^2-oxazolin-5-onelor. S-a constatat că tendința de ciclizare a N-acil-aminoacizilor depinde de restul acil [4, 7, 9, 15, 16], de volumul și de numărul substituenților la atomul de carbon din poziția α [17, 18] și de gradul de activare a grupei carbonil [17]. Aceste observații de ordin teoretic și experimental au fost utile în încercările efectuate cu privire la sinteza unei noi serii de Δ^2-oxazolin-5-one, și anume: 2-β-(*p*-nitrostiril)-4-(β-carboximetil)-Δ^2-oxazolin-5-onă(VI), 2-β-(*p*-nitrostiril)-4-(β-amidometil)-Δ^2-oxazolin-5-onă(VII), 2-β-(*p*-nitrostiril)-4-(β-carboxietil)-Δ^2-oxazolin-5-onă(VIII) și 2-β-(*p*-nitrostiril)-4-(β-metiltioetil)-Δ^2-oxazolin-5-onă(IX), prin ciclizarea N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor(II—V), sub acțiunea deshidratantă a anhidridei acetice în exces (raport molar 1 : 8):



(VI—IX)

(VI)$R = -CH_2-COOH$; (VII)$R = -CH_2-CONH_2$;
(VIII)$R = -(CH_2)_2-COOH$; (IX)$R = -(CH_2)_2-S-CH_3$

Radicalii R din moleculele N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor(II—V), sînt destul de voluminoși, fapt ce a permis ca reacția de ciclizare să decurgă în condiții relativ blînde și cu randament superior. Se apreciază de asemenea, că un rol important l-a jucat structura restului *p*-nitrostiril grefat la gruparea aminică a α-aminoacizilor folosiți. În molecula Δ^2-oxazolin-5-onelor obținute (VI—IX), restul *p*-nitrostiril fiind un derivat aromatic, permite realizarea unei conjugări extinse, ceea ce determină stabilizarea acestor structuri.

Structura noilor compuși sintetizați (II—IX) a fost determinată pe baza analizelor elementare și prin analiză spectrală în IR. Rezultatele analizei elementare sînt trecute în tabelul 1.

Spectrele în infraroșu au fost înregistrate cu un spectrofotometru UNICAM SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Principalele benzi identificate sînt trecute în tabelul 2.

În spectrele în IR apar cele două benzi: amidă I și amidă II, iar la 1360 și 1540 cm^{-1} benzile caracteristice vibrațiilor simetrică și asimetrică ale grupei NO_2 din poziția para a nucleului benzenic. În spectrele înregistrate pentru Δ^2-oxazolin-5-onele (VI—IX) apar în plus la 1675—1800 cm^{-1}, benzi de absorbție caracteristice grupei C = O. Pentru legătura C = N se evidențiază un maxim de absorbție în jur de 1 620 cm^{-1}, iar pentru legătura C = S o bandă de absorbție la 640 cm^{-1}. De asemenea, în toate spectrele se observă benzi la 1450—1500 cm^{-1} proprii grupei C = C [19].

Pe baza rezultatelor experimentale obținute în cercetările vizînd sinteza Δ^2-oxazolin-5-onelor (VI—IX) se consideră că ciclizarea N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor (II—V) poate decurge după un mecanism similar cu cel descris în literatură pentru alte tipuri de Δ^2-oxazolin-5-one [7].

Concluzii

S-a efectuat reacția de condensare dintre clorura acidului *p*-nitrocinamic și unii α-aminoacizi în condițiile reacției Schotten-Baumann, obținîndu-se N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacizii corespunzători (II—V). S-au sintetizat Δ^2-oxazolin-5-onele (VI—IX) prin acțiunea deshidratantă a anhidridei acetice asupra N-(*p*-nitrocinamoil)-α-aminoacizilor (II—V). Se presupune că ciclizarea lor are loc după un mecanism similar cu cel descris în literatură pentru alte tipuri de Δ^2-oxazolin-5-one.

Bibliografie

1. ALDERFIELD, R. C. și LIAO, T. K., J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 4996.
2. ROSS, C., WARWICK, G. P. și ROBERTS, J., J. Chem. Soc., **1955**, p. 3110.
3. ALEXEEVA, L. V., PUȘKAREVA, Z. V. și DIULDINA, S. N., Zhur. Obshei Khim., **33**, 1963, p. 3145.
4. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V. An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **15**, 1969, p. 67.
5. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V. An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **16**, 1970, p. 87.
6. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IANCU, I., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R. Rev. medico-chirurgicală, Iași, **77**, 1973, p. 817.
7. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V. An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, S.I.c, **20**, 1974, p. 199.
8. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V. Bull. I.P.I., S.I..c, **21**, 1975, p. 71.
9. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V. Bull. I.P.I., S.I..c, **24**, 1978, p. 95.
10. ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M. Bull. I.P.I. S.II.c, **25**, 1979, p. 87.
11. MEYER, H. Monatsh., **22**, 1901, p. 416.
12. SIEMION, I. Z. și NOWAK, K. Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 21096-i.
13. SIEMION, I. Z. Tetrahedron Letters, 1966, 4807.
14. SIEMION, I. Z. și NOWAK, K. Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 6084-d.
15. SCHÜSSLER, H. și ZAHN, H. Chem. Ber., **95**, 1962, p. 1076.
16. WIELAND, T., KERN, W. și SCHRING, R. Liebigs Ann. Chem., **569**, 1950, p. 117.
17. STEGLICH, W. Fortschr. Chem. Forsch, **12**, 1969, p. 77.
18. SCHNABEL, E. Liebigs Ann. Chem. Soc., 1963, 5807.
19. AVRAM, M. și MATEESCU, C. D. „Spectroscopia in infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966.

Intrat în redacție: 21.I.1980

PETRU ONU
VASILE ABABI

Catalizatori zeolitici. Aciditate și posibilități de regenerare

C.Z. 661.183.124

S-a determinat aciditatea unor zeoliți sintetici în forma hidrogen, hidrogen-europiu, europiu și uranil prin neutralizarea centrilor activi cu chinolină. Datele privind aciditatea sînt corelate cu cele rezultate de la conversia cumenului. Pentru probele studiate s-au făcut determinări de regenerare a activității catalitice.

The acidity of some synthetic zeolites under the form of hydrogen, hydrogen-europium, europium and uranyl was determined by the neutralization of the active centres with quinoline. The data on the acidity are correlated with those resulted in the cumene conversion. Determinations for the regeneration of the catalytic activity were effected on the studied samples.

Кислотность некоторых синтетических цеолитов в состоянии водород, водород-европий, европий и уранил определялась нейтрализацией активных центров хинолином. Данные по кислотности коррелируются с результатами по конверсии у кумола. Определялись условия регенерации каталитической активности изученных образцов.

Proprietatea de sită moleculară a zeoliților sintetici, ca și a celor naturali, este utilizată în practica industrială pentru prepararea unor catalizatori cu o selectivitate crescută, cerută în diferite procese catalitice. Această proprietate este determinată de faptul că zeoliții au o structură cristalină ce include în ea pori cu dimensiuni anumite.

Forma și dimensiunea porilor depind de tipul de structură și de volumul ionului metalic ce compensează sarcina electrică excedentară a scheletului aluminosilicic.

Prepararea catalizatorilor zeolitici se poate realiza prin: schimb ionic, impregnare, introducerea elementelor cu proprietăți catalitice în gelul din care cristalizează zeoliții, adsorbția vaporilor de metale pe suprafața zeoliților, precum și prin alte metode [1—3].

Catalizatorii zeolitici acționează în general, după un mecanism ionic, iar activitatea catalitică este proporțională cu aciditatea acestora. Pentru catalizatorii obținuți prin schimb ionic, activitatea catalitică crește proporțional cu gradul de schimb pînă la o anumită valoare.

Pentru determinarea acidității catalizatorilor, inclusiv a celor zeolitici, se utilizează diferite metode, printre care și tratarea lor cu baze organice, cum ar fi *n*-butilamină, chinolină [4—10] etc. Metoda tratării catalizatorului cu chinolină este folosită și în această lucrare pentru a determina aciditatea, respectiv numărul de centri activi ai unor catalizatori zeolitici. Datele privitoare la aciditatea catalizatorilor au fost corelate cu cele privind conversia cumenului și condițiile de regenerare a zeoliților în forma hidrogen, hidrogen-europiu și uranil.

Dr. chim. PETRU ONU și prof. dr. ing. VASILE ABABI, Institutul politehnic „Gh. Asachi" — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Partea experimentală

Catalizatorii cercetați, au fost zeoliți de tip fajazitic, sintetizați pe cale hidrotermală. Condițiile de obținere a zeoliților, ca și pregătirea probelor supuse cercetării și compoziția acestora au fost prezentate în lucrări anterioare [11—13].

Determinările privitoare la capacitatea de conversie și la aciditatea probelor au fost efectuate folosind instalația prezentată în lucrarea [13]. Probele de zeoliți au fost activate direct în reactor, timp de două ore, în curent de heliu, la temperatura de 425—430°C. Acestea au fost utilizate apoi pentru conversia cumenului și pentru determinarea numărului de centri activi. Determinarea acidității s-a efectuat prin neutralizarea treptată a centrilor activi ai catalizatorului cu chinolină. În acest scop, în prealabil s-au efectuat o serie de determinări pentru a se găsi condițiile optime de lucru. Datele experimentale au dus la concluzia că cele mai bune rezultate privind neutralizarea catalizatorilor cu chinolină se obțin dacă se lucrează la temperatura de 350°C și cu un debit de heliu de 32 cm^3N/min. La o temperatură mai ridicată și la un debit mai mare, reținerea chinolinei nu este totală. Determinările privitoare la regenerarea probelor s-au efectuat pe aceeași instalație. În acest scop, peste masa de catalizator, s-a trecut aer uscat sau aer saturat cu vapori de apă.

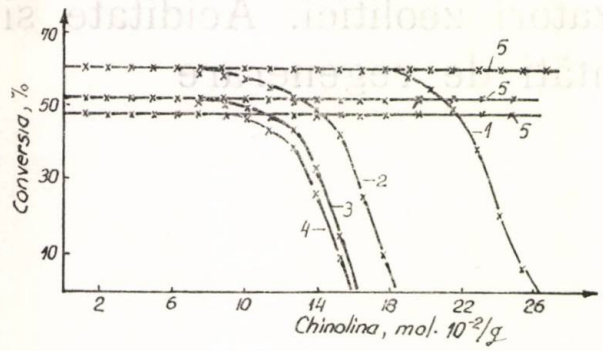


Fig. 1. Modificarea conversiei cumenului în funcție de cantitatea de chinolină adăugată:
1 — proba H-Eu-Y; 2 — proba Eu-Y; *3* — proba Eu-46; *4* — proba Eu-45; *5* — conversia cumenului fără chinolină pe probele 1, 2, 3 și 4.

Aciditatea catalizatorilor. Rezultate și discuții

Determinarea acidității catalizatorilor s-a efectuat prin injectarea alternativă a chinolinei și a cumenului, pînă cînd activitatea catalizatorului pentru conversia cumenului a scăzut complet. Pe probe identice s-a efectuat în prealabil un număr apreciabil de injectări numai de cumen, pînă la constatarea că activitatea catalizatorilor în domeniul de lucru respectiv rămîne constantă. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele privitoare la comportarea catalizatorilor luați în studiu și la numărul centrilor activi în aceștia.

Pentru unele dintre probele studiate în figura 1 s-au reprezentat curbele de neutralizare cu chinolină, precum și cele referitoare la conversia cumenului, fără adaos de chinolină.

Analizînd datele din tabelul 1 și din figura 1, se constată că pentru toate probele studiate și pentru un număr de 20 de injectări conversia cumenului, fără adaos de chinolină, rămîne constantă (dreptele 5). Ca urmare, se poate considera că micșorarea activității catalizatorilor este datorată numai chinolinei, și nu conversiei cumenului. S-a găsit o bună concordanță între datele privind conversia cumenului și aciditatea probelor respective. Excepție fac probele în forma hidrogen. Pentru aceste probe aciditatea este mai mare în raport cu cea corespunzătoare probelor în forma europiu, însă datele privind conversia cumenului sînt aceleași (probele H—Y și H—Eu—Y, tabelul 1). Această creștere a acidității probelor în forma hidrogen sau europiu — hidrogen s-ar datora faptului că procentul de sodiu înlocuit prin schimb ionic cu amoniu este mai mare în raport cu probele numai în forma europiu. Rezultă că formele amoniu, respectiv cele în forma hidrogen, produc aciditate și în poziții ce sînt inaccesibile ionilor de europiu și uranil, dar care sînt detectate prin intermediul chinolinei.

Pentru zeoliții în forma uranil, concordanța dintre conversia cumenului și numărul de centri activi se menține pînă la un grad de schimb al sodiului de aproximativ 56—57%. Peste această valoare, deși probabil numărul centrilor activi continuă să crească, acesta nu poate fi determinat din cauza densității prea mari a ionilor de uranil, a volumului ocupat de ei, precum și din cauza împiedicării difuziunii chinolinei spre aceștia.

Tabelul 1

GRADUL DE SCHIMB, CONVERSIA CUMENULUI ȘI NUMĂRUL DE CENTRI ACTIVI AI CATALIZATORILOR

Nr. crt.	Proba	Gradul de schimb pentru sodiu, %	Conversia[a cumenului, %	Nr. centri[b activi·10^{20}
1	Na—Y	0	0	0
2	Eu—Y	6,52	27,2	2,542
3	Eu—Y	16,67	60,5	5,565
4	Eu—Y	57,62	60,5	5,565
5	H—Y	92,12	60,5	5,565
6	H—Eu—Y[c	98,18	60,5	8,004
7	Na-46	0	0	0
8	Eu-46	25,83	51,7	4,143
9	Eu-46	67,33	52,2	4,192
10	H—Na-46	87,32	52,1	4,192
11	Eu-45	63,24	48,1	4,132
12	Eu-44	66,83	48,3	4,134
13	Eu-43	74,41	35,6	3,048
14	Eu-42	55,78	2,5	0,210
15	Eu-13X	71,44	49,4	4,135
16	UO_2—Y(25°)[d	20,19	47,2	2,583
17	UO_2—Y(40°)	41,23	57,3	3,729
18	UO_2—Y(50°)	49,00	55,8	3,932
19	UO_2—Y(60°)	58,31	46,4	3,232
20	UO_2—Y(85°)	72,45	44,3	1,616

a) conversia a 2,1507 10^{-3} mmol cumen/g catalizator; *b)* s-a raportat la proba uscată la 110°C; *c)* 53,61% Eu și 44,57% H; *d)* temperaturile la care s-a efectuat schimbul ionic.

Indiferent dacă metoda neutralizării acidității catalizatorilor zeolitici cu chinolină dă sau nu dă numărul real de centri activi, folosirea ei în condiții experimentale identice dă posibilitatea să se compare aciditatea, respectiv activitatea catalitică a diferitelor probe de catalizatori.

Regenerarea probelor

Dintre catalizatorii studiați, cea mai bună stabilitate termică o prezintă catalizatorii în forma europiu — sodiu. Aceștia pot fi regenerați complet, în curent de aer, la temperatu a de 550°C, fără ca activitatea catalitică a acestora să se schimbe. Pentru regenerare, în locul heliului, prin instalație s-a trecut aer, iar coloana 5, umplută cu alumină activată pentru uscare, nu a fost răcită cu azot lichid, pentru a se evita condensarea oxigenului. După fiecare regenerare, insta-

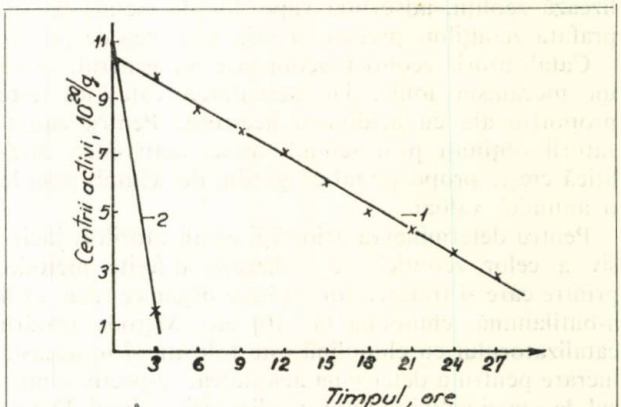


Fig. 2. Variația numărului de centri activi în funcție de durata de regenerare:
1 — proba H-Eu-Y; 2 — proba H-Y.

lația a fost spălată cu heliu, pentru a se elimina complet oxigenul și pentru a se evita formarea hidroperoxidului de cumen.

Regenerarea probelor cu uranil, în condiții identice, nu a dat rezultate satisfăcătoare. În timpul procesului de regenerare, activitatea catalitică a catalizatorilor scade proporțional cu durata regenerării. Astfel, după trei regenerări, conversia cumenului pe proba UO_2—Y (tabelul 1) scade de la 47 la 42%. Explicația ar consta în faptul că stabilitatea catalizatorilor în forma uranil este mai mică, iar în timpul regenerării uranilul trece în oxizi stabili superiori [14]. Ca urmare a acestei reacții, structura cristalină a zeolitului, în timpul operațiilor de regenerare, se modifică.

O comportare deosebită pe timpul regenerării o au probele în forma hidrogen. După cum se cunoaște, prin încălzirea probelor în forma amoniu acestea pierd amoniac, iar în locul grupărilor amoniu se formează grupări hidroxilice, care imprimă catalizatorului o aciditate de tip Brönsted. Încălzirea trebuie să se facă în anumite limite de temperatură, deoarece peste o anumită valoare a temperaturii, pe lîngă reacția de descompunere a formei amoniu, are loc și reacția de dehidroxilare, prin care din centri Brönsted se formează un centru acid Lewis și un centru bază de tip Brönsted [10, 15, 16].

În felul acesta s-ar explica de ce catalizatorii atît în forma hidrogen, cît și în forma europiu-hidrogen, în timpul operațiilor de regenerare își pierd complet aciditatea Brönsted, care determină conversia cumenului. Din figura 2 se constată că la o regenerare cu aer, timp de trei ore și la temperatura de 550°C, proba H—Y își pierde total aciditatea. În cazul catalizatorului în forma europiu—hidrogen, pierderea acidității este proporțională cu numărul operațiilor de regenerare. Rezultatele obținute pentru această probă scot în evidență influența pozitivă pe care o au metalele rare asupra stabilității termice și a acidității catalizatorilor zeolitici.

Folosind aceeași instalație, s-au făcut și determinări privind regenerarea centrilor Brönsted prin tratarea catalizatorilor cu vapori de apă, la temperaturi variind între 20 și 550°C. Indiferent de temperatura la care s-a efectuat acest tratament sau de natura probei, formele hidrogen și cele mixte cu hidrogen nu au dat rezultate satisfăcătoare. Determinările roentgenografice au arătat că probele studiate și-au pierdut treptat cristalinitatea, trecînd în stare amorfă.

Concluzii

Determinările privind aciditatea și posibilitățile de regenerare a catalizatorilor zeolitici au condus la următoarele concluzii:

1. Pentru catalizatorii studiați, s-a găsit o bună concordanță între conversia cumenului și numărul de centri activi, determinați prin neutralizarea acidității cu chinolină.

2. Indiferent dacă prin această metodă se reușește să se determine exact numărul real de centri activi, folosirea ei în condiții experimentale identice dă posibilitatea să se compare aciditatea, respectiv activitatea catalitică a diferiților catalizatori.

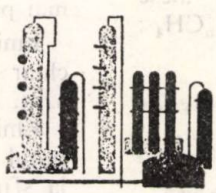
3. Deși probele în forma hidrogen sau hidrogen—metal rar au o aciditate Brönsted mai mare decît probele în forma metal rar, conversia cumenului în prezența acestora este aceeași deoarece o parte din centrii activi nu sînt accesibili reactanților.

4. Regenerarea catalizatorilor în forma hidrogen sau hidrogen—metal rar este dificilă, deoarece stabilitatea lor termică este mai mică.

Bibliografie

1. RABO, J. A. Zeolite Chemistry and Catalysis, Am. Chem. Society, Washington D. C., 1976.
2. ABABI, V. și ONU, P. An. șt., Univ. Iași, s.n. Sect., Ic, XIV, 1968, p. 217.
3. BÎLBĂ, N., ONU, P., ABABI, V. și MOISA, C. Mat. Plastice, **15**, nr. 3, 1978, p. 140.
4. BENESI, H. A. J. Phys. Chem., **61**, 7, 1957, p. 970.
5. BENESI, H. A. J. Amer. Chem. Soc., 1956, p. 5 490.
6. TAMELE, M. W. Disc Faraday Soc., 1950, p. 270.
7. HIRSCHLER, A. E. J. Cat. **2**, 1963, p. 2.
8. HIRSCHLER, A. E. și HUDRON, J. O. J. Cat., **3**, 1964, p. 239.
9. TURKEVICH, J., NOZARI, F. și STAMIRES, D. Proceedings of the Third Inter. Congress on Catalysis, Amsterdam, 20—25 July, 1964, p. 586.
10. TURKEVICH, J., MURAKAMI, Y., NOZAK, F. și CIBOROWSKI, S. Chem. Engr. Progr., **63**, nr. 73, 1967, p. 75.
11. ONU, P. și ABABI, V. An șt. Univ. Iași, s.n., sect. Ic, XVII, 1971, p. 95.
12. ONU, P. și ABABI, V. Mater. de Constr., 3, 1973, p. 176.
13. ONU, P. și ABABI, V. Rev. Chim, 32, nr. 2, 1981, p. 142
14. LIPTARY, G. Atlas of Thermoanalitical Curves, Akademiai Kiado, Budapest, 1971.
15. RABO, J. A., PICKERT, P. E., STAMIRES, D. N. și BOYLE, J. E. Proc. Inter. Congr. Catalysis 2-nd, Paris, **9**, 1960, p. 2055.
16. YASHIMA, T., YAMAZAKI, K., AHMAD, H., KATSUTA, M. și HARA, N., J. Cat., **17**, 1970, p. 151.

Intrat în redacție: 23.I.1980



ILIE G. MURGULESCU
ANATOLII A. BORISOV
CORNELIA COSTEA
GHENADII SKACHKOV
VLADIMIR M. ZAMANSKII

Cinetica oxidării metanului cu protoxid de azot.

II. Natura chemiluminiscenței

C.Z. 547.211: 542.943

Se discută mecanismul cel mai probabil al emisiei reacției de piroliză oxidativă a metanului, inițiată prin descompunerea protoxidului de azot. Se evaluează constanta de viteză a reacției: $OH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2O$.

The most likely mechanism of the emission of oxidative pyrolysis of methane initiated by the decomposition of nitrogen protoxide is discussed. The rate constant for the reaction: $OH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2O$ *is evaluated.*

Рассмотрен наиболее вероятный механизм излучения реакции окислительного пиролиза метана, инициированного раслодом азота. Проведена оценка величны константы скорости реакции: $OH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2O$.

Spectrele de emisie în vizibil și ultraviolet corespunzătoare reacțiilor de oxidare ale hidrocarburilor au o structură complicată și, de cele mai multe ori, este dificil să se separe reacția care aduce cel mai substanțial aport la chemiluminiscență. Identificarea acesteia prezintă importanță majoră din punctul de vedere al utilizării spectroscopiei de emisie la studiul transformărilor chimice.

Principalele avantaje ale spectroscopiei de emisie — simplitatea înregistrării și înalta sensibilitate — nu pot fi totuși compensate de dificultățile legate de descifrarea spectrelor, respectiv de suprapunerea spectrelor diferitelor particule care emit și de determinarea stadiilor elementare răspunzătoare de emisie.

Majoritatea studiilor reacțiilor de oxidare care utilizează metodele spectroscopiei de emisie se limitează la determinarea timpilor caracteristici de creștere a luminiscenței, prin urmare la timpii de creștere a concentrațiilor în radicali, întrucît emisia este aproape întotdeauna o consecință a reacțiilor dintre radicali.

În lucrarea de față se încearcă, folosind spectrele de emisie, să se confirme ipotezele făcute anterior [1], referitor la mecanismul oxidării metanului cu protoxid de azot și, de asemenea, să se evalueze valorile unor constante de viteză ale stadiilor elementare de reacție.

Rezultate și discuția lor

Instalația experimentală și rezultatele măsurătorilor sînt prezentate detaliat în lucrările [1—3], în care se descriu și metodicile de studiu folosite. Să reamintim numai că amestecurile gazoase alese pentru experimente au avut compoziția $1\%CH_4 : 2\%N_2O : 97\%Ar$.

Acad. prof. dr. doc. ILIE G. MURGULESCU, Institutul politehnic-București Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. ANATOLII A. BORISOV, dr. GHENADII I. SKACHKOV și dr. VLADIMIR M. ZAMANSKÜ Institutul de fizică chimică al Academiei de științe a U.R.S.S.-Moscova
Dr. CORNELIA COSTEA, ICECHIM-București. Centrul de chimie fizică.

Pentru înregistrarea emisiei s-au ales porțiunile spectrale: 306 nm, 425 nm și 925 nm, care corespund celor mai intense benzi ale emisiei hidroxilului, formaldehidei și apei în aceste intervale spectrale. Monocromatizarea luminiscenței reacției s-a realizat cu ajutorul filtrelor de interferență.

Simultan cu emisia s-au înregistrat absorbția luminii la 256 nm și profilul presiunii.

În figurile 1 și 2 se prezintă oscilogramele cu înregistrarea emisiilor la 306 nm, 425 nm și 925 nm pentru două experiențe diferite. Pentru a evidenția poziția maximelor impulsurilor de luminiscență relativ la profilul concentrației protoxidului de azot se dau, pentru fiecare caz în parte, și înregistrarea absorbției luminii la 256 nm și variația în timp a concentrației protoxidului de azot.

O primă caracteristică a curbelor de emisie este natura lor chemiluminiscentă. Toate impulsurile au maxime bine conturate în decursul reacției, ceea ce atestă faptul că particulele care emit în timpul reacției se formează în concentrații mari comparativ cu cele care emit la sfîrșitul reacției. De aici se poate formula concluzia că particulele care emit sînt rezultatul reacțiilor atomilor și radicalilor.

Identificarea particulelor care emit (hidroxil, formaldehidă și apă) are, negreșit, un caracter ipotetic. Nu este exclus să fi nimerit în porțiunile spectrale alese pentru înregistrare și emisiile altor particule. Totuși, trebuie să se țină seamă de o serie de particularități ale acestor oscilograme, particularități care atestă că principalele particule care emit sînt, cel mai probabil, particulele arătate.

Emisiile de la 306 nm și 425 nm trec prin maxim chiar la începutul consumului intens în protoxid de azot, în domeniul gradelor de conversie 0,2—0,4.

Emisia de la 925 nm apare, de asemenea, la începutul reacției, crește continuu și trece prin maxim la sfîrșitul reacției.

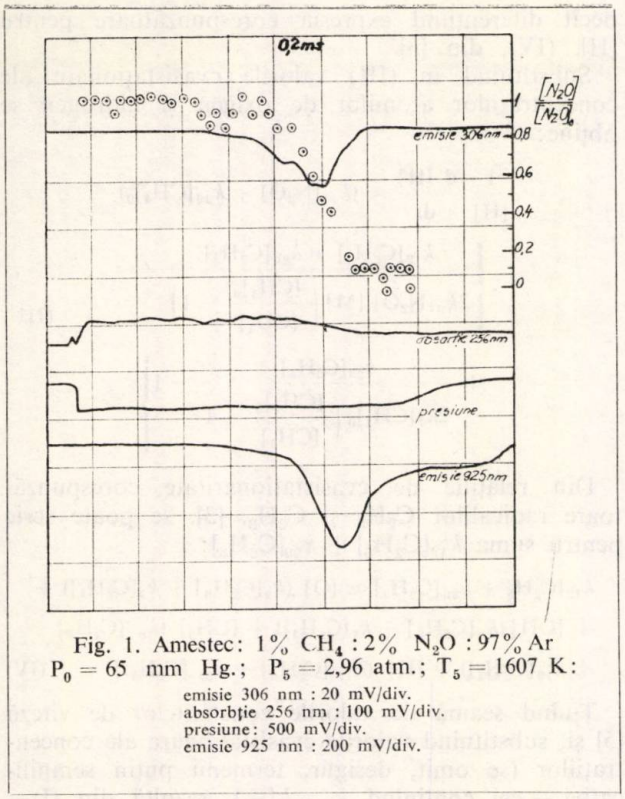


Fig. 1. Amestec: 1% CH_4 : 2% N_2O : 97% Ar
$P_0 = 65$ mm Hg.; $P_5 = 2{,}96$ atm.; $T_5 = 1607$ K:
emisie 306 nm : 20 mV/div.
absorbție 256 nm : 100 mV/div.
presiune: 500 mV/div.
emisie 925 nm : 200 mV/div.

Hidroxilul excitat electronic se poate forma fie în reacția:

$$O + H + M \rightarrow OH^* + M,$$

fie în reacția:

$$N_2O + H \rightarrow OH^* + N_2$$

(necesită o energie suplimentară de ~ 30 kcal/mol.)

Cea mai probabilă este prima din cele două reacții.

Sursele probabile pentru excitarea electronică a formaldehidei pot fi reacțiile:

(a) $CH_3 + O \rightarrow CH_2O^* + H$

(b) $CHO + H \rightarrow CH_2O^*$

(c) $CH_3O + CH_3O \rightarrow CH_2O^* + CH_3OH$

Cele mai probabile sînt reacțiile (a) și (b), întrucît radicalul metoxi se formează relativ încet în sistem și, pe lîngă aceasta, se știe că el se descompune extrem de repede la temperaturi înalte [4].

Apa ca produs final de reacție continuă să se formeze în sistem pînă la consumul total în protoxid de azot. În stare excitată (benzi rotație-vibrație în infraroșu), ea se poate forma, cel mai probabil, în reacțiile hidroxilului cu:

— CH_4 (este necesară o energie suplimentară de 15 kcal/mol.);

— C_2H_6 (energia suplimentară necesară: 10 kcal/mol.);

— C_2H_5 și C_2H_3 (se degajă 79 kcal/mol.).

Întrucît metanul s-a luat în exces (relativ la stoechiometrie), hidrocarburile rămîn în sistem în concentrații destul de mari pînă la consumarea totală a protoxidului de azot; concentrațiile radicalilor C_2H_5, C_2H_3 și ale hidrocarburilor — etan, etilenă — cresc în stadiul de început al reacției. Prin urmare, dacă este pe deplin justificat să se presupună că apa în stare excitată se formează în reacțiile OH cu C_2H_5, C_2H_3 (în primul rînd) și cu C_2H_6, atunci maximul emisiei trebuie, într-adevăr, să se observe tocmai la sfîrșitul reacției, cînd începe să se micșoreze concentrația OH ca urmare a consumării protoxidului de azot.

Luminiscența de la 925 nm rămîne și după terminarea reacției ca luminiscență de echilibru, cel mai probabil a apei — produs de reacție.

a *Emisia hidroxilului* (*tranziția* $^2\Sigma^+ - {}^2\Pi$)

Energia de excitare a hidroxilului reprezintă aproximativ diferența dintre dublul energiei de activare a reacției de descompunere a protoxidului de azot și suma energiilor de activare ale reacțiilor:

$$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$$

$$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH$$

Se poate considera deci, că aportul cel mai mare la emisia de la 306 nm îl dă reacția:

$$(A)\ O + H + M \rightarrow OH^* + M$$

Prin urmare:

$$I = a\ [OH^*],$$

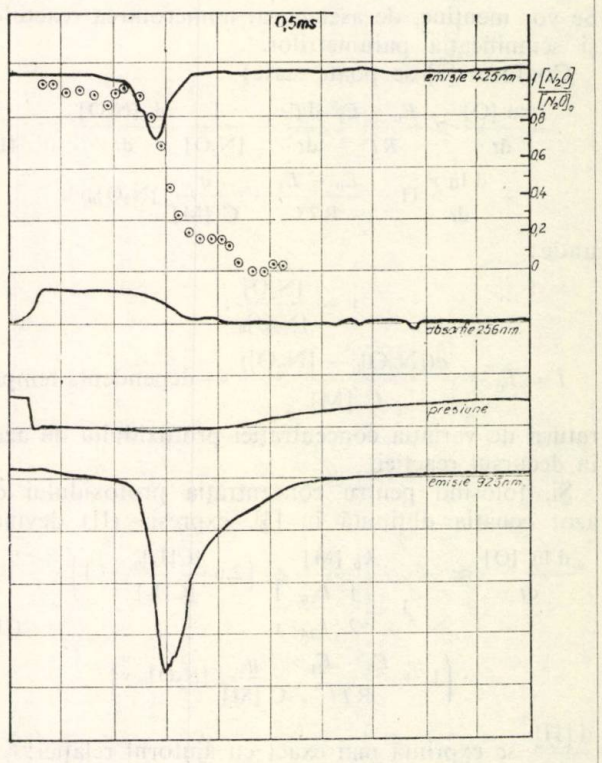


Fig. 2. Amestec: 1% CH_4 : 2% N_2O : 97% Ar
$P_0 = 70$ mm Hg.; $P_5 = 3{,}09$ atm.; $T_5 = 1577$ K:
emisie 425 nm : 20 mV/div.
absorbție 256 nm : 100 mV/div.
presiune: 500 mV/div.
emisie 925 nm : 100 mV/div.

unde:

I este intensitatea luminiscenței de la 306 nm;
a — probabilitatea de tranziție;

și

$$\frac{d\,[OH^*]}{dt} = k_{OH^*}\,[O][H] - k_q[OH^*],$$

în care:

k_{OH^*} este constanta de viteză a reacției (A), de formare a hidroxilului excitat electronic;
k_q — constanta de viteză a reacției de dezactivare a OH*.

Deoarece k_q este foarte mare (cel puțin $1/k_q$ este mai mic ca timpul caracteristic al dezactivării de emisie pentru stările excitate electronic, respectiv $10^{-7}-10^{-8}$s), se poate scrie:

$$[OH^*] = \frac{k_{OH^*}\,[O][H]}{k_q} \text{ și } I = a\,\frac{k_{OH^*}}{k_q}\,[O][H]$$

În felul acesta, punctului de maxim de pe curba luminiscenței de la 306 nm îi va corespunde:

$$\frac{d\ln I}{dt} \cong \frac{1}{[O]}\,\frac{d\,[O]}{dt} + \frac{1}{[H]}\,\frac{d\,[H]}{dt} = 0, \qquad (I)$$

întrucît raportul a $\frac{k_{OH^*}}{k_q}$ trebuie să depindă slab de timp.

Să folosim pentru variațiile concentrațiilor reactanților în timp, pentru dependența reciprocă a concentrațiilor acestora, precum și pentru concentrațiile radicalilor și atomilor expresiile obținute în [3]. Se vor menține, de asemenea, numerotarea reacțiilor și semnificația parametrilor.

Conform [3] se poate scrie:

$$\frac{d\ln\,[O]}{dt} \cong \frac{E_0 - E_1}{RT^2}\,\frac{dT}{dt} + \frac{1}{[N_2O]}\,\frac{d\,[N_2O]}{dt} = \qquad (II)$$

$$= \frac{d\ln y}{dt}\left(1 - \frac{E_0 - E_1}{RT^2}\cdot\frac{q}{C\,[M]}\,[N_2O]_0 y\right),$$

unde:

$$y = \frac{[N_2O]}{[N_2O]_0};$$

$T = T_0 + \frac{q([N_2O]_0 - [N_2O])}{C\,[M]}$ — dependența temperaturii de variația concentrației protoxidului de azot în decursul reacției.

Și, folosind pentru concentrația protoxidului de azot ecuația obținută în [3], expresia (II) devine:

$$\frac{d\ln\,[O]}{dt} \approx -\frac{k_0\,[M]}{1 + \frac{1}{2}\,\frac{k_{26}}{k_{14}}\,\frac{1}{y}}\left(2{,}6\,\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1\right)\cdot \qquad (II')$$

$$\cdot\left(1 - \frac{E_0 - E_1}{RT^2}\,\frac{q}{C\,[M]}\,[N_2O]_0\,y\right)$$

$\frac{d\,[H]}{dt}$ se exprimă mai exact cu ajutorul relației:

$$\frac{1}{[H]}\,\frac{d\,[H]}{dt} \approx \left\{\frac{k_{12}[C_2H_5] + k_{20}[C_2H_3] + k_{23}[O]\,[C_2H_4]}{[H]} - \right. \qquad (III)$$

$$\left. - (k_{14}[N_2O] + k_{26}[CH_4]_0)\right\},$$

decît diferențiind expresia corespunzătoare pentru [H], (IV), din [3].

Substituind în (III) valorile cvasistaționare ale concentrațiilor atomilor de oxigen și hidrogen se obține:

$$\frac{1}{[H]}\,\frac{d\,[H]}{dt} \approx (k_{14}[N_2O] + k_{26}[CH_4]_0)\cdot$$

$$\cdot\left\{\frac{k_{12}[C_2H_5] + k_{20}[C_2H_3]}{2k_0[N_2O]\,[M]\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1\right)} + \right. \qquad (III')$$

$$\left. + \frac{k_{23}[C_2H_4]}{2k_1[CH_4]_0\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1\right)}\right\}$$

Din relațiile de cvasistaționaritate corespunzătoare radicalilor C_2H_5 și C_2H_3, [3], se poate scrie pentru suma $k_{12}[C_2H_5] + k_{20}[C_2H_3]$:

$$k_{12}[C_2H_5 + k_{20}[C_2H_3] \approx [O]\,(k_2[C_2H_6] + k_4[C_2H_4]) +$$

$$+ [OH]\,(k_6[C_2H_6] + k_7[C_2H_4]) + [CH_3]\,(k_9\,[C_2H_6] +$$

$$+ k_{10}[C_2H_4]) + [H]\,(k_{17}\,[C_2H_6] + k_{29}\,[C_2H_4)] \qquad (IV)$$

Ținînd seamă de valorile constantelor de viteză [5] și, substituind valorile cvasistaționare ale concentrațiilor (se omit, desigur, termenii puțin semnificativi — cei conținînd k_{15}, k_0'—), rezultă din (I)—(IV):

$$-\frac{k_0\,[M]}{1 + \frac{1}{2}\,\frac{k_{26}}{k_{14}}\,\frac{1}{y}}\left(2{,}6\,\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1\right)\left(1 - \frac{E_0 - E_1}{RT^2}\,y\right) \approx$$

$$\approx \frac{k_{14}[N_2O] + k_{26}[CH_4]_0}{2\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1\right)}\left\{\left(\frac{k_4}{k_1} + 2\,\frac{k_7}{k_5}\,\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} + \frac{k_{23}}{k_1}\right)\cdot\right.$$

$$\left. \cdot\,\frac{[C_2H_4]}{[CH_4]_0} - 2\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1\right)\right\} \qquad (V)$$

Pentru a obține concentrația $[C_2H_4]$ să examinăm ecuația cinetică a consumului de etilenă:

$$\frac{d\,[C_2H_4]}{dt} \cong k_{12}[C_2H_5] - [C_2H_4]\,\{(k_4 + k_{23})\,[O] +$$

$$+ k_7[OH] + k_{29}[H]\} \qquad (VI)$$

care la substituția concentrațiilor atomilor de oxigen, hidrogen și hidroxilului prin valorile lor cvasistaționare și, de asemenea, a constantelor de viteză ale reacțiilor reactanților cu atomii de hidrogen, devine:

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} \approx k_{12}[C_2H_5] - k_0[M]\,[C_2H_4]\cdot$$

$$\cdot\left\{\frac{k_4 + k_{23}}{k_1}\,\frac{[N_2O]}{[CH_4]_0} + 2\,\frac{k_7}{k_5}\,\frac{[N_2O]}{[CH_4]}\,\frac{1}{1 + \frac{k_{26}}{k_{14}}\,\frac{[CH_4]_0}{[N_2O]}} + \right.$$

$$\left. + 2\,\frac{k_{29}}{k_{14}}\,\frac{\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]} - 1}{1 + \frac{k_{26}}{k_{14}}\,\frac{[CH_4]_0}{[N_2O]}}\right\} \approx k_{12}[C_2H_5] - k_0[M]\,[C_2H_4].$$

$$\cdot\left\{\frac{k_4+k_{23}}{k_1}\frac{[N_2O]}{[CH_4]_0}+2\frac{k_7}{k_5}\frac{[N_2O]}{[CH_4]}\frac{1}{1+0{,}8\dfrac{[CH_4]_0}{[N_2O]}}+\right.$$

$$\left.+2\frac{k_{29}}{k_{14}}\frac{1}{1+0{,}8\dfrac{[CH_4]_0}{[N_2O]}}\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1\right)\right\} \quad (VI')$$

Întrucît expresia din paranteza relației (VI') este considerabil mai mare comparativ cu inversul timpului caracteristic de variație a concentrației de protoxid de azot [3],

$$\frac{4{,}55\,k_0[M]\,(1+2{,}6/T_0^2)}{1+\dfrac{k_{26}}{k_{14}}+0{,}23\left(\dfrac{k_{26}}{k_{14}}\right)^2},$$

concentrația în etilenă se poate considera ca fiind cvasistaționară:

$$[C_2H_4]\approx$$

$$\approx\frac{k_{12}[C_2H_5]}{k_0[M]\left\{\dfrac{k_4+k_{23}}{k_1}+2\dfrac{k_7}{k_5}\dfrac{1}{1{,}5}\dfrac{[N_2O]}{[CH_4]}+2\dfrac{k_{29}}{k_{14}}\dfrac{1}{1{,}5}\left(\dfrac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1\right)\right\}} \quad (VII)$$

unde pentru $1+\frac{1}{2}\frac{k_{26}}{k_{14}}\frac{1}{y}\approx 1+0{,}8\frac{[CH_4]_0}{[N_2O]}$ s-a luat valoarea medie, egală cu 1,5.

Să observăm că:

$$k_{12}[C_2H_5]\approx[C_2H_6]\,(k_2[O]+k_6[OH]+k_{17}[H])\approx$$

$$\approx k_0[M]\,[C_2H_6]\left\{\frac{k_2}{k_1}\frac{[N_2O]}{[CH_4]_0}+\right.$$

$$\left.+2\frac{k_6}{k_5}\frac{[N_2O]}{[CH_4]}\frac{1}{1+\dfrac{k_{26}}{k_{14}}\dfrac{[CH_4]_0}{[N_2O]}}+2\frac{k_{17}}{k_{14}}\cdot\right.$$

$$\left.\cdot\frac{\dfrac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1}{1+\dfrac{k_{26}}{k_{14}}\dfrac{[CH_4]_0}{[N_2O]}}\right\}, \quad (VIII)$$

sau, deoarece în stadiile mai puțin avansate ale transformării CH_4, produsele principale sînt C_2H_6 și C_2H_4:

$$k_{12}[C_2H_5]\approx k_0[M]\left(\frac{[CH_4]_0-[CH_4]}{2}-[C_2H_4]\right)\cdot$$

$$\cdot\left\{\frac{k_2}{k_1}+1{,}3\frac{k_6}{k_5}\frac{[N_2O]}{[CH_4]}+1{,}3\frac{k_{17}}{k_{14}}\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1\right)\right\} \quad (VIII')$$

Din (VII) și (VIII') se obține:

$$\frac{[C_2H_4]}{[CH_4]_0}\approx\frac{\frac{1}{2}\left(1-\dfrac{[CH_4]}{[CH_4]_0}\right)\left\{\dfrac{k_2}{k_1}+1{,}3\dfrac{k_6}{k_5}\dfrac{[N_2O]}{[CH_4]}+1{,}3\dfrac{k_{17}}{k_{14}}\left(\dfrac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1\right)\right\}}{\dfrac{k_2}{k_1}+1{,}3\dfrac{k_6}{k_5}\dfrac{[N_2O]}{[CH_4]}+1{,}3\dfrac{k_{17}}{k_{14}}\left(\dfrac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1\right)+\dfrac{k_4+k_{23}}{k_1}+1{,}3\dfrac{k_7}{k_5}\dfrac{[N_2O]}{[CH_4]}+1{,}3\dfrac{k_{29}}{k_{14}}\left(\dfrac{[CH_4]_0}{[CH_4]}-1\right)} \quad (IX)$$

Deoarece din [3] rezultă că:

$$\frac{[CH_4]}{[CH_4]_0}\approx\left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right)^2$$

și

$$k_0[M]\ll k_{14}[N_2O]+k_{26}[CH_4]_0$$

(respectiv membrul stîng din relația (V) este egal cu zero), combinînd ecuațiile (V) și (IX) se obține pentru temperatura de 1610 K următoarea relație între constantele de viteză ale stadiilor elementare și mărimea $y=\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}$ în punctul de maxim al curbei chemiluminiscenței de la 306 nm:

$$\frac{k_4+k_{23}}{k_1}\left(\frac{y^2}{4}-\frac{0{,}16\,y}{1+1{,}15\dfrac{1-y^2}{y}}\right)\approx$$

$$\approx 1-\frac{k_7}{k_5}\left(0{,}5-0{,}41\frac{1+0{,}26\dfrac{1-y^2}{y}}{1+1{,}15\dfrac{1-y^2}{y}}\right) \quad (X)$$

Date la temperaturi înalte în legătură cu constantele de viteză k_4, k_7 și k_{23}, care figurează în relația (X), practic nu există în literatură [5].

Tabelul 1

AMESTEC: 1% CH_4 : 2% N_2O : 97% Ar

T_s K	1605	1607	1610	1615	1683
$([N_2O]/[N_2O]_0)_{OH^*_{max}}$	0,72	0,50	0,80	0,95	0,70

Substituind valoarea medie $y_{OH^*_{max}}\approx 0{,}70$ în ecuația (X) se obține:

$$k_4+k_{23}+0{,}8k_7=10^{13{,}7}\ \text{la}\ T=1610\,\text{K} \quad (XI)$$

Dacă se iau ca punct de referință datele de temperaturi joase (570—660 K pentru k_4, 300 K pentru k_{23} și 350—451 K pentru k_7), atunci în partea stîngă a ecuației (XI), pondere mare trebuie să aibe termenul conținînd k_7. Pentru $T=1610$ K se obține pentru constanta de viteză a reacției,

$$OH+C_2H_4\rightarrow C_2H_3+H_2O,$$

valoarea $k_7=10^{13{,}8}$. Această valoare este în bună concordanță cu cea corespunzătoare dependenței Arrhenius de temperatură joasă pentru k_7, [5]:

$$k_7=10^{14{,}6-1{,}4/T}\quad(350-451\,\text{K})$$

(k_7 în $cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)

b. *Emisia formaldehidei (excitare electronică)*

În tabelul 2 se prezintă valorile $y = \frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}$, corespunzătoare maximului emisiei de la 425 nm.

Tabelul 2

AMESTEC: 1% CH_4 : 2% N_2O : 97% Ar

T_5 K	1550	1555	1577	1697	1750	1925
$([N_2O]/[N_2O]_0)_{CH_2O^*_{max}}$	0,93	0,92	0,77	0,50	0,70	0,60

La astfel de grade avansate ale transformării chimice (tabelul 3) este extrem de dificil să se analizeze mecanismul de reacție. În plus, valorile cvasistaționare ale concentrațiilor radicalilor, evaluate în [3], nu mai sînt reale în acest domeniu de conversii mari.

Ceea ce se poate afirma sigur, este că chemiluminiscența de la 925 nm se poate corela mai degrabă cu radicalul OH, care trebuie să aibe maximul corespunzător în stadiile mai tîrzii ale reacției, decît cu atomul de oxigen, O. În sprijinul acestei supoziții pledează și datele din tabelul 3: valorile raportului $y = \frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}$ pentru maximul luminiscenței de la 925 nm sînt mai mici ca valorile corespunzătoare maximului concentrației atomilor de oxigen (funcția $\frac{k_0[N_2O]\,[M]}{k_1[CH_4]_0}$).

Tabelul 3

AMESTEC: 1% CH_4 : 2% N_2O : 97% Ar

T_5 K	1550	1555	1577	1605	1607	1607	1673	1923
$([N_2O]/[N_2O]_0)_{H_2O^+_{max}}$	0,70	0,70	0,45	0,60	0,35	0,30	0,10	0,10

După cum se vede în tabelul 2, mărimea $y = \left(\frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}\right)_{CH_2O^*_{max}}$ descrește întrucîtva cu temperatura. În afară de aceasta, $y_{CH_2O^*_{max}}$ pentru $\lambda = 425$ nm este ceva mai mare ca $y_{OH^*_{max}}$ corespunzător hidroxilului ce emite la 306 nm. Aceasta se poate corela cu faptul că dintre reacțiile cele mai probabile a fi responsabile de luminiscența de la 425 nm,

$$CH_3 + O \rightarrow CH_2O^* + H$$
$$CHO + H \rightarrow CH_2O^*,$$

prima este totuși aceea care aduce cea mai mare contribuție. Prin urmare:

$$I \sim [CH_3]\,[O]$$

Deoarece concentrația în radicali metil trebuie să se micșoreze în timp mai repede comparativ cu concentrația atomilor de oxigen (datorită consumării mai rapide a CH_4 comparativ cu N_2O și a realizării rapide a cvasistaționarității C_2H_6), I_{max} a emisiei de la 425 nm trebuie, într-adevăr, să se observe în stadiile mai timpurii ale reacției în comparație cu maximul emisiei de la 306 nm.

c. *Emisia apei (benzi de rotație—vibrație în infraroșu)*

Valorile $y = \frac{[N_2O]}{[N_2O]_0}$, corespunzătoare maximului luminiscenței de la 925 nm se prezintă în tabelul 3.

Concluzii

În lucrarea de față:

1) s-a stabilit cel mai probabil mecanism al luminiscenței reacției de piroliză oxidativă a metanului, inițiată prin descompunerea protoxidului de azot;

2) s-a determinat valoarea constantei de viteză a reacției:

$$OH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2O,$$

din analiza profilului curbei de emisie a hidroxilului excitat electronic, la 306 nm.

Bibliografie

1. BORISOV, A. A., ZAMANSKII, V. M., POTMISHIL, K., SKACHKOV, G. I., FOTEENKOV, V. A., Kinetika i kataliz, **18**, 307, 1977.
2. MURGULESCU, I. G., BORISOV, A. A., COSTEA, C., Rev. Chim., **31**, nr. 1, 1980, p. 43
3. MURGULESCU, I. G., BORISOV, A. A., COSTEA, C., SKACHKOV, G. I., ZAMANSKII, V. M., Rev. Chim. **31**, nr. 5, 1980, p. 436
4. BATT, L., MILNE, R. T., Intern. J. Chem. Kinetic, **9**, 142, 1977.
5. KONDRAT'EV, V. N., „Konstanty skorosti gazofaznykh reaktsii" M., Izd-vo Nauka, 1970.

Intrat în redacție: 25.XII.1979

GHEORGHE IONESCU
NICOLAE AELENEI
OVIDIU ROMAN
ANA TARHON

Aspecte teoretice și experimentale privind cinetica reacției azotatului de amoniu lichid cu carbonați solizi

C.Z. 531.3:661.525:552.54

Luînd în considerație o reacție termodinamic posibilă între topitura de azotat de amoniu și carbonați naturali solizi (dolomite, marmură), a fost studiată reactivitatea acestora din urmă în funcție de compoziția mineralogică, compoziția granulometrică și temperatură.
Pentru reacția studiată a fost propusă o ecuație cinetică derivată din considerații teoretice. Această ecuație este satisfăcută de datele experimentale pînă la o constantă aditivă, a cărei valoare se determină experimental.

Taking into account a reaction, thermodynamically possible, between NH_4NO_3(melt) and natural carbonates (sotid) like dolomites and marble, the influence of the mineralogical and granulometrical compositions and the influence of the temperature were studied. For the granulometrical composition of the dolomites, industrially used for the nitrolime industry, a theoretical kinetical equation was proposed. This equation is checked by the experimental data, up to an additional constant. The value of the additional constant is a function of the carbonate nature and can be calculated from the experimental data.

Учитывая возможную термодинамическую реакцию между сплавом азотнокислого аммония и твердыми природными карбонатами (доломиты, мрамор) изучалась реакционная способность последних в зависимости от минералогического состава и температуры. Для изученной реакции предложено кинетическое уравнение, выведенное на теоретическом основании. Это уравнение проверяется экспериментальными данный, с учетом некоторой аддитивной константы, значение которой определяется экспериментально.

Obținerea nitrocalcarului pe scară industrială utilizează ca diluant al azotatului de amoniu, amestecul natural de $CaCO_3$ și $MgCO_3$, denumit dolomit [1—2]. Acest amestec este adăugat, sub formă de granule fine, în topitura de NH_4NO_3.
La temperatura topiturii este posibilă termodinamic reacția:

$$CaMg(CO_3)_2(s) + NH_4NO_3(l) = Ca(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2CO_3 \quad (1)$$

S-a dovedit experimental că la temperatura mediului de reacție, $Ca(NO_3)_2$ și $Mg(NO_3)_2$ se dizolvă în NH_4NO_3 (l), în timp ce $(NH_4)_2CO_3$ se descompune termic în CO_2(g), NH_3(g) și H_2O(g). Acest proces de descompunere are loc chiar la temperaturi mai mici decît cea de topire a NH_4NO_3. Conform datelor publicate în literatură [3], la 60°C presiunea de descompunere a $(NH_4)_2CO_3$ este de 1 atm, iar la temperatura camerei rămîne încă măsurabilă pentru a asigura sublimarea substanței. Pe lîngă procesul de descompunere în produsele gazoase enumerate, $(NH_4)_2CO_3$ elimină ușor o moleculă de amoniac, trecînd în NH_4HCO_3. Bicarbonatul de amoniu este relativ stabil, comparativ cu $(NH_4)_2CO_3$ (la temperatura camerei presiunea de descompunere este de circa 1 Torr), în absența umidității, dar în prezența acesteia hidrolizează ușor, cu degajare de amoniac.

Reacția (1) reprezintă cauza apariției carbonatului de amoniu și, deci, a pierderilor de amoniac din nitrocalcar în timp. Ca urmare, cunoașterea cineticii acestei reacții și a factorilor care o determină prezintă o importanță deosebită.

Această lucrare are ca scop efectuarea unui asemenea studiu cinetic, utilizînd drept carbonați două tipuri de dolomit, D(I) și D(II), provenite din două cariere diferite și marmură.

I. Aspecte teoretice

Reacția dintre topitura de NH_4NO_3 și granulele de carbonați este o reacție eterogenă lichid/solid. Din punct de vedere cinetic, reacția (1) poate fi considerată de ordinul zero [4], cu ecuația diferențială a vitezei de reacție de forma:

$$-\frac{dm}{dt} = k_0 \cdot F \quad (1)$$

Ing. GHEORGHE IONESCU, chim. NICOLAE AELENEI, ing. OVIDIU ROMAN și ing. ANA TARHON, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ($-m$)-TIMP, UTILIZÎND D(I)

t, min	2,5	5,0	10	15	20	25	30	45	60
$(-\Delta m)$, mg	20,7	35,0	43,7	47,8	54,4	63,9	69,9	90,1	105,6

în care:

dm este variaţia masei amestecului de reacţie în intervalul de timp, dt;

k_0 — constanta vitezei de reacţie, care este o funcţie de temperatură;

F — aria suprafeţei de contact topitură / granule.

În funcţie de dimensiunile granulelor de carbonat şi de timpul de contact topitură/granule, F poate rămîne practic o mărime constantă, şi prin integrarea ecuaţiei (1) se obţine relaţia liniară:

$$-\Delta m = k_0 \cdot F \cdot t \qquad (2)$$

Asimilînd o granulă de fază solidă cu o sferă de rază r, avînd densitatea ρ, masa a N granule va fi:

$$m = \frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot r^3}{3} \cdot \rho \qquad (3)$$

şi suprafaţa:

$$F = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N \qquad (4)$$

Din ecuaţiile (3) şi (4) rezultă pentru variaţia ariei granulelor, în funcţie de variaţia masei acestora, expresia:

$$dF = \frac{2}{\rho \cdot r} \cdot dm \qquad (5)$$

De aici rezultă că modificarea suprafeţei de contact dintre granule şi topitură, la modificarea masei acestora ca urmare a reacţiei chimice, depinde de raza granulelor, şi anume: modificarea suprafeţei este cu atît mai pronunţată, cu cît raza granulelor este mai mică.

Avînd în vedere că faza solidă, D(I), D(II) şi $CaCO_3$ se introduce în topitura de NH_4NO_3 sub formă de granule de diverse dimensiuni, rezultă că F şi, respectiv, viteza de reacţie ($-dm/dt$) se vor modifica sensibil la începutul reacţiei (1), pe seama consumării granulelor de dimensiuni mici. În aceeaşi perioadă, F pentru granulele de dimensiuni mari rămîne practic constantă, fiind satisfăcută ecuaţia (2).

Pentru a lua în consideraţie, în aceeaşi ecuaţie cinetică, existenţa granulelor de dimensiuni diverse, ecuaţia (2) se poate modifica astfel:

$$-\Delta m = a + k_0 \cdot F \cdot t \qquad (6)$$

unde a este un termen aditiv ce corespunde fracţiunii de granule mici, consumate integral în prima perioadă a reacţiei chimice.

Considerînd corecte aspectele teoretice prezentate, urmează că factorii care vor influenţa reactivitatea chimică a carbonaţilor menţionaţi a fi studiaţi sînt următorii:

1) compoziţia mineralogică a carbonaţilor naturali utilizaţi;

2) compoziţia (distribuţia) granulometrică;

3) temperatura mediului de reacţie.

II. Rezultate experimentale şi interpretarea lor

Scăderea masei amestecului de reacţie, ca urmare a degajării gazelor rezultate din descompunerea $(NH_4)_2CO_3$, a fost măsurată în timp prin analiza termică, temperatura de reacţie fiind menţinută constantă cu o precizie de 0,2°C. Instalaţia utilizată este brevetabilă şi nu va fi descrisă în această lucrare. S-a adoptat analiza termică, întrucît Δm avînd valori relativ mici, metoda standardizată pentru analiza azotului total din nitrocalcar [5] ar introduce erori mari.

În literatură [1] se afirmă că temperatura la care interesează reactivitatea dolomitelor faţă de topitura de NH_4NO_3 este cu cel puţin 10° mai mare decît temperatura de topire a azotatului de amoniu (169,6°C). Ca urmare, s-au propus pentru studiu temperaturi cuprinse în domeniul 170—200°C.

Pentru verificarea ecuaţiei (6), în tabelul 1 sînt prezentate date experimentale privind pierderea de masă a amestecului de reacţie în prezenţa dolomitului D(I), cu ponderea cea mai mare de utilizare industrială în obţinerea nitrocalcarului, considerînd o temperatură de 192°C.

Datele din tabelul 1 sînt obţinute pe probe formate din 6,0 g NH_4NO_3 şi 1,5 g dolomit D(I),—Δm fiind media a trei determinări individuale.

Din figura 1 rezultă verificarea ipotezelor făcute pentru stabilirea ecuaţiei (6).

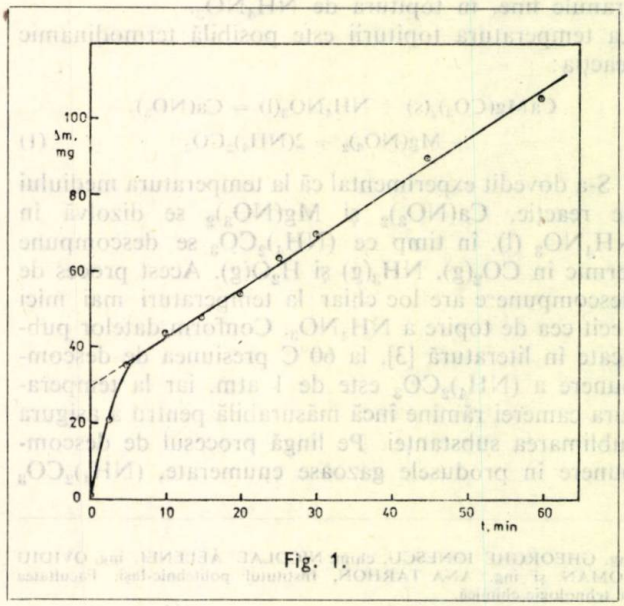


Fig. 1.

Prin prelucrarea statistică a datelor [6], rezultă pentru ecuația (6) expresia:

$$-\Delta m = 25{,}5 + 1{,}42 \cdot t, \text{ mg} \qquad (7)$$

Pentru dolomit D(II) și marmură. ecuația (7) diferă numai prin valoarea coeficienților.

1. Influența compoziției mineralogice

Dolomitele D(I) și D(II) provin din cariere diferite și este de presupus o anumită diferență a compoziției lor mineralogice. Acestea, cît și marmura, au fost măcinate și cernute prin sitele 0,071 și 0,063 (TGLO-4188), luînd pentru experiență fracțiunea ce trece prin sita 0,063.

Pierderea de masă a unui amestec de reacție format din 6 g NH_4CO_3 și 1,5 g granule de D(I), D(II) și, respectiv, din marmură, la 185°C, după 10 min de la începerea reacției, este înscrisă în tabelul 2:

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA COMPOZIȚIEI MINERALOGICE

Sortul de carbonat	D(I)	D(II) superioară	D(II) inferioară	Marmură
$-\Delta m$, mg	34,5	10,0	11,4	68,0

Din datele prezentate în tabelul 2 rezultă influența netă a compoziției mineralogice asupra vitezei de pierderi de masă ca urmare a reacției (1), precum și reactivitatea redusă a dolomitului D(II).

2. Influența compoziției (distribuției) granulometrice

Datele experimentale din tabelul 2 sînt influențate, pentru cele trei sorturi de carbonați, de compoziția mineralogică, dar la acest factor trebuie adăugată și influența compoziției granulometrice. Deși s-a utilizat aceeași sită de control este de așteptat ca dolomitul D(I) să aibă fracțiunea granulelor fine mult mai mare decît cele două sorturi de dolomit D(II).

Pentru a proba afirmația făcută, în figura 2 sînt prezentate curbele de distribuție granulometrică D(I) și D(II) superioară.

Aceste curbe au fost obținute prin măsurarea directă a diametrelor particulelor la un Comparator Abbe. Preparatele necesare au fost obținute astfel: o cantitate de pulbere de dolomit s-a amestecat cu un liant

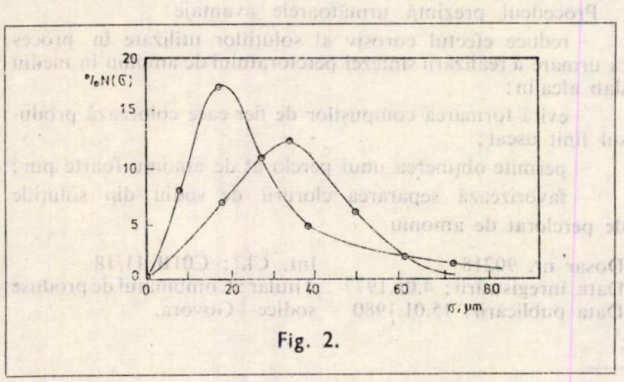


Fig. 2.

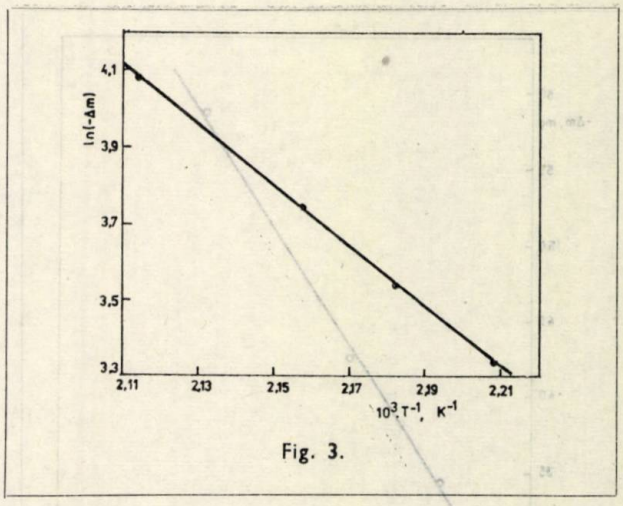


Fig. 3.

(soluție de polistiren în benzen) pe o lamelă de microscop, și după întărirea termică a liantului particulele au fost clasate numeric, după diametrele σ egale cu 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 μm. Mărimea $\%N(\sigma)$, calculată apoi, reprezintă procentul de particule de diametru σ.

Se constată că, deși măcinate în aceleași condiții, sorturile D(I) și D(II) superioară au curbe de distribuție granulometrică diferite. D(I) are fracțiunea $\%N$ (σ) cea mai mare în jurul diametrului de 20 μm, în timp ce D(II) superioară are fracțiunea % N (σ) cea mai mare în jurul diametrului de 38 μm. Din figura 2 mai rezultă și faptul că dolomitul D(I) are o fracțiune mai mare de granule fine (de exemplu cu $\sigma \leqq 20$ μm), comparativ cu dolomitul D(II) analizat. Ca urmare, datorită deosebirilor privind compoziția mineralogică a celor două dolomite, cît și deosebirilor de compoziție granulometrică, reactivitatea granulelor solide de D(I) rezultă a fi mai mare decît cea a granulelor D(II).

3. Influența temperaturii

Utilizînd dolomitul D(I), cu reactivitate chimică însemnată, amestecurile de reacție NH_4NO_3/D(I) fiind alcătuite în modul descris la pct. 1, a fost determinată pierderea de masă ($-\Delta m$) la patru temperaturi, conform tabelului 3:

Tabelul 3

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND INFLUENȚA TEMPERATURII

t, °C	180	185	192	200
T, K	453	458	465	473
$10^3 \cdot T^{-1}$, K^{-1}	2,208	2,182	2,158	2,114
$-\Delta m$, mg	28,2	34,5	42,5	59,2
ln ($-\Delta m$)	3,339	3,541	3,753	4,081

Considerînd că după 5 min, $F = \text{const.}$, urmează din ecuația (2) că:

$$\frac{d\ln(-\Delta m)}{dT^{-1}} = \frac{d\ln k}{dT^{-1}} = E_a/R$$

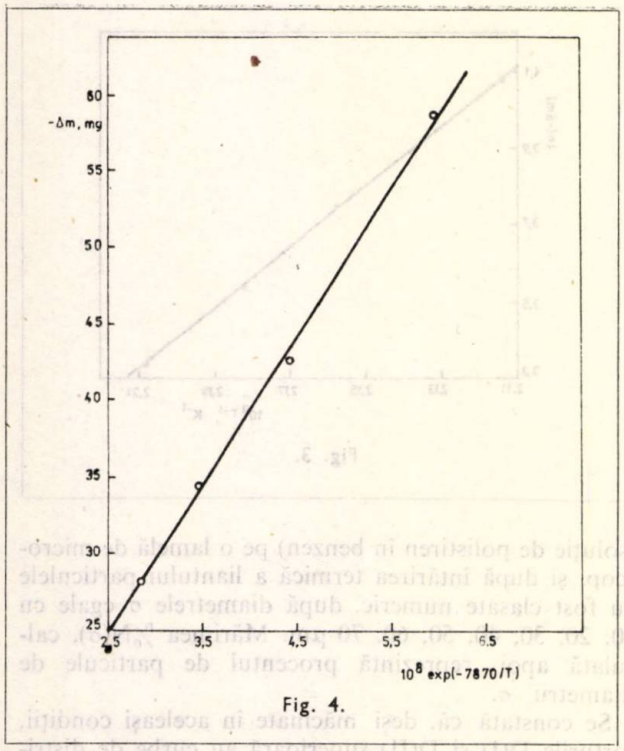


Fig. 4.

După cum se vede din figura 3, relația Arrhenius este verificată de datele experimentale, iar energia de activare aparentă a reacției (1) are valoarea:

$$\frac{E_a}{R} = -\frac{d\ln(-\Delta m)}{dT^{-1}} = \frac{4{,}081 - 3{,}339}{(2{,}114 - 2{,}208)\cdot 10^{-3}} = 7{,}87\cdot 10^3,$$

de unde $E_a = 6{,}543.10^4$,J.mol^{-1}.
Cu această valoare, relația Arrhenius capătă forma:

$$k = A\cdot\exp(-7870/T)$$

și ecuația (6) devine:

$$-\Delta m = a + A\cdot F\cdot\exp\cdot(-7870/T) =$$
$$= a + b\cdot\exp\cdot(-7870/T) \qquad (8)$$

În ecuația (8) valoarea constantei „a" depinde de distribuția granulometrică, iar cea a constantei „b" este o funcție de compoziția mineralogică a carbonaților utilizați.

După cum reiese din tabelul 3, pierderea de masă crește cu 55% atunci cînd temperatura crește de la 180 la 192°C. Această creștere a pierderilor de masă trebuie atribuită în special variației cu temperatura a constantei de viteză pentru reacția (1).

III. Concluzii

1. La aceeași temperatură, reactivitatea dolomitelor în topitura de NH_4NO_3 este mult mai redusă decît cea a marmurei.
2. Creșterea temperaturii în intervalul 180—192°C duce la creșterea reactivității dolomitelor cu circa 55%.
3. Reactivitatea dolomitelor este influențată de compoziția lor mineralogică și de distribuția granulometrică.
4. Cinetica reacției dintre topitura de NH_4NO_3 și granulele de dolomit este, cu excepția unei scurte perioade inițiale în care reacționează granulele foarte fine, de ordin zero.

Bibliografie

1. MOLDOVAN, I., POPOVICI, N., CHIVU G. The Technology of Mineral Fertilizers, London 1969.
2. PÀNY, GY. V., Azotatul de amoniu-îngrășământ, Ed. „Ceres", București, 1970.
3. NENIȚESCU, C. D., Chimie generală, Ed. tehnică, București, 1963.
4. DELMON, B., Kinetica geterogenih reacții, Izd. Mir, Moskva 1972, p. 61.
5. ***, STAS 4904, 1970.
6. DOERFFEL, K., Statistik in der Analytischen Chemie, Leipzig 1966, p. 176.

Intrat în redacție: 21. I. 1980.

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A PERCLORATULUI DE AMONIU

BREVET R.S.R. nr. 67815

Invenția se referă la un procedeu de obținere a percloratului de amoniu, plecînd de la o soluție apoasă de perclorat de sodiu, care se pune în contact cu o soluție de acid clorhidric concentrat și o soluție mumă recirculată, în prezență de amoniac gazos.

Reacția se desfășoară în exces de amoniac, la pH = 7,3 — 9,0 și la o temperatură de circa 85°C, după care percloratul de amoniu cristalizat în masa de reacție — concentrată prin evaporare — se separă prin filtrare și se purifică prin spălare cu o soluție de perclorat de amoniu, la temperatura de 50 — 60°C.

Excesul de vapori de amoniac degajați în spațiul de reacție se cooptează prin spălare cu o soluție de perclorat de sodiu sau cu apă purificată, la temperatura de 15 — 20°C, iar soluția rezultată se recirculă în proces.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— reduce efectul corosiv al soluțiilor utilizate în proces ca urmare a realizării sintezei percloratului de amoniu în mediu slab alcalin;

— evită formarea compușilor de fier care colorează produsul finit uscat;

— permite obținerea unui perclorat de amoniu foarte pur;

— favorizează separarea clorurii de sodiu din soluțiile de perclorat de amoniu.

Dosar nr. 90218
Data înregistrării: 4.05.1977
Data publicării: 15.01.1980
Int. Cl.²: C01B 11/18
Titular: Combinatul de produse sodice—Govora.

MARIUS VLĂDULESCU
TEODOR VELEA
ANDREI CORNEA

Obținerea buretelui de cadmiu prin electrodepunere din soluții clorhidrice

C.Z. 669.73

Autorii prezintă o tehnologie îmbunătățită pentru obținerea cadmiului metalic din subprodusele metalurgiei zincului și plumbului. Procesul de cementare cu praf de zinc e înlocuit printr-un proces electrochimic la densități catodice de curent de 300—750 A/m². Se obține un burete de cadmiu mai pur și se înlocuiește consumul de praf de zinc. Prin acest procedeu se micșorează costurile de aproape 5 ori față de obținerea cadmiului metalic prin cementare cu zinc.

An improved technology for the production of metallic cadmium from the subproducts of zinc and lead metallurgy is presented. The cementation process with zinc powder is replaced with an electrochemical process at cathode current densities of 300—750 A/m². A more pure cadmium sponge is obtained and thus the consumption of zinc powder is replaced. By this process the costs are five times lower as compared to the production of metallic cadmium by zinc cementation.

Описывается усовершенствованная технология получения металлического кадмия из побочных продуктов металлургии цинка и свинца. Процесс цементирования с помощью цинковой пыли заменяется электрохимическим процессом с плотностью тока у катода 300—750 А/дм². Получается губчатый кадмий более чистый и устраняется расход цинковой пыли. Этим способом сокращается стоймость производства почти в 5 раз по сравнению со способом получения металлического кадмия цементированием цинком.

Cadmiul se obține prin prelucrarea subproduselor din metalurgiile zincului, plumbului și cuprului. Cadmiul este trecut în soluție și concentrat prin diferite procedee [5—8, 10]. În acest mod rezultă soluții cu 10—100 g/l Cd impurificate cu plumb, cupru, fier, zinc, taliu și arsen [8, 10]. În mod obișnuit soluțiile se supun unui proces de cementare a cadmiului cu zinc în una sau mai multe trepte [2, 4, 7—10]. Buretele de cadmiu astfel obținut se prelucrează în continuare pentru obținerea metalului lingou prin topire [7, 8, 10] distilare [8, 10] sau prin solubilizare în soluție sulfurică și electroliză [1, 7—10].

Operația de cementare cu zinc aplicată în aproape toate tehnologiile cunoscute [8] are cîteva dezavantaje serioase; consum mare de zinc, 20—40% față de stoechiometrie, [7, 8] obținerea unui produs spongios care absoarbe impurități din soluție și care conține o bună parte din zincul nereacționat [7].

În această lucrare s-a studiat posibilitatea înlocuirii cementării cu zinc printr-un procedeu electrochimic mai simplu, mai economic și care dă un produs intermediar de calitate superioară. Pentru obținerea buretelui de cadmiu prin electroliză s-au utilizat soluții de cloruri provenite de la operația de concentrare și purificare prin schimb ionic [5—7]. Compoziția medie a acestor soluții este redată în tabelul 1.

Prin electroliza acestor soluții se obțin depozite aciculare, fapt caracteristic pentru depunerea cadmiului din soluții diluate [8].

Buretele de cadmiu astfel obținut are aspect metalic și nu absoarbe apă și impurități [4].

Spre deosebire de electroliza din soluții sulfurice concentrate în cadmiu, cînd densitatea catodică de curent este limitată la 100 A/m² pentru a se obține plăci [1], în cazul electrolizei din soluții clorhidrice se pot folosi densități de curent mult mai mari pînă la 1000 A/m² [4].

Pulberea de cadmiu obținută din soluțiile clorhidrice reale este impurificată cu metale mai electropozitive decît cadmiu, în principal plumb și cupru. Eliminarea acestui neajuns se poate face printr-o purificare prealabilă a soluțiilor [2].

Rezultate experimentale

A fost studiată electrodepunerea cadmiului din soluții diluate de cloruri (10—30 g/l Cd) în prezența ionilor Pb^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} [4, 7]. S-au folosit celule de masă plastică cu anozi de grafit și cu catozi de aluminiu sau oțel. A fost urmărită influența compoziției soluțiilor și densității catodice de curent asupra procesului de electroliză.

Ing. MARIUS VLĂDULESCU, ing. TEODOR VELEA, ing. ANDREI CORNEA, Institutul de cercetare, inginerie tehnologică, proiectare și producție pentru industria anorganică și metale neferoase București.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA MEDIE A SOLUȚIILOR DE CLORURI REZULTATE LA CONCENTRAREA ȘI PURIFICAREA PRIN SCHIMB IONIC

Element	Cd	Zn	Fe	Ca	Na	Pb	Cu	As	aciditate
Concentrație, g/l	10–30	4–15	0,3–1	0,6–2	1–5	0,03–0,7	0,002–0,015	0,01–0,03	0,2N

După cum s-a arătat anterior, cadmiul se depune sub formă dendritică astfel că la puțin timp după începerea procesului densitatea catodică de curent reală scade sensibil datorită apariției unei suprafețe foarte mari de cristale de cadmiu. Dimensiunile dendritelor și compoziția lor depind de prezența ionilor însoțitori din electrolit, [11] dar aceste caracteristici influențează destul de puțin procesele de prelucrare ulterioară a depunerii.

Tensiunea la bornele celulei (fig. 1) scade la scurt timp după începerea procesului datorită modificării suprafeței catodice ducînd la micșorarea tensiunilor de polarizare catodice, determinantă devenind căderea ohmică.

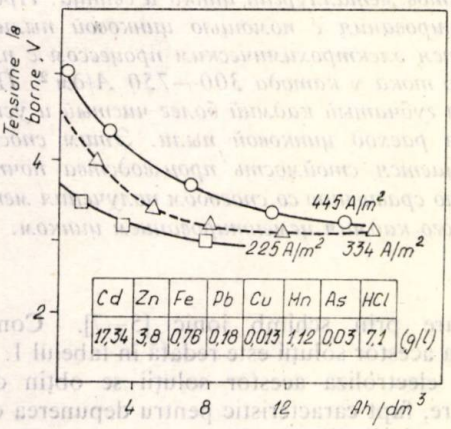


Fig. 1. Variația tensiunii la borne funcție de cantitatea de electricitate trecută pe unitatea de volum de soluție

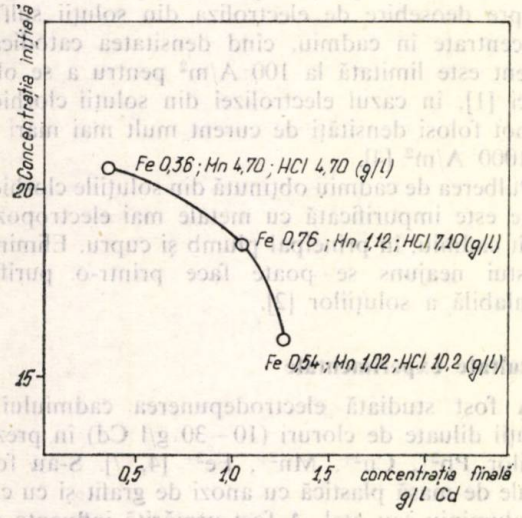


Fig. 2. Variația concentrației finale minime a electrolitului funcție de concentrația inițială.

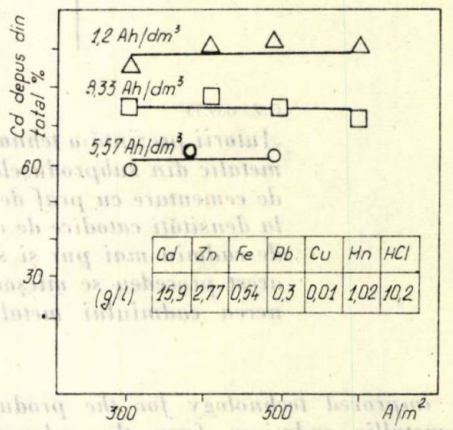


Fig. 3. Variația procentului de cadmiu depus față de cantitatea inițială din soluție funcție de densitatea catodică de curent aparentă.

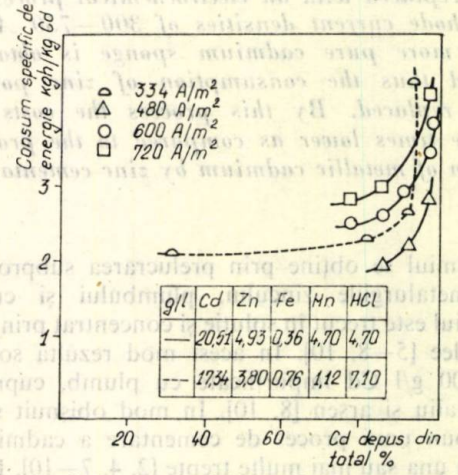


Fig. 4. Variația consumului specific de energie funcție de procentul de cadmiu depus din soluție.

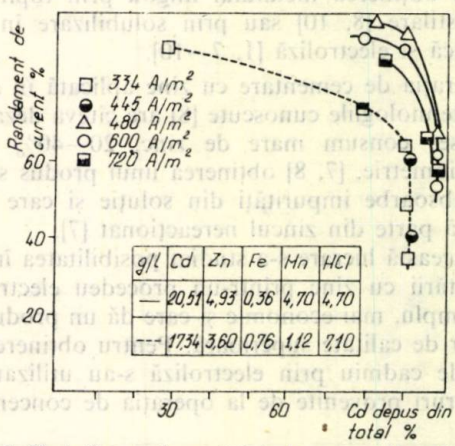


Fig. 5. Variația randamentului de curent funcție de procentul de cadmiu depus din soluție.

Procesul catodic constă în principal în descărcarea Cd^{2+} și a elementelor mai electropozitive decît acesta. Descărcarea hidrogenului în primele etape are o pondere mică dat fiind supratensiunea mare de descărcare pe cadmiu [8]. Odată cu epuizarea soluțiilor în cadmiu are loc o creștere a acidității și ponderea descărcării hidrogenului devine majoră. De asemenea, se produce o solubilizare a buretelui desprins de pe catod. Ionii cu mai multe valențe Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cl^- devin consumatori de curent prin reacții redox [5, 8]. De aceea, concentrația finală a cadmiului nu poate depăși o anumită limită funcție de compoziția electrolitului (fig. 2).

Densitatea catodică de curent are cum este de așteptat o influență minoră asupra gradului de epuizare al soluțiilor (fig. 3).

Consumul de energie și randamentul de curent se modifică drastic către sfîrșitul procesului (fig. 4 și 5).

Plumbul se descarcă înainte de cadmiu trecînd în primele straturi de depunere; în continuarea procesului, descărcarea sa devine neglijabilă. De aceea procentul de plumb din depunere scade în timpul procesului pînă la aproximativ valoarea inițială a raportului Pb/Cd din electrolit (fig 6).

Densitatea catodică aparentă de curent nu modifică sensibil procentul de plumb din depunere (fig. 7).

În cazul cuprului aflat la o concentrație mult mai mică descărcarea sa se produce către sfîrșitul electrolizei (fig. 8).

Densitatea catodică aparentă de curent influențează procentul de cupru din depunere deoarece avînd o valoare mică a curentului de descărcare, aceasta poate fi influențată de variații la fel de mici ale densității catodice, variații care în cazul cadmiului și plumbului sînt nesemnificative (fig. 9).

Creșterea procentului de cupru în depunere are loc și la descărcarea simultană a cuprului și cadmiului din soluții sulfurice concentrate unde conținutul de cupru este tot în jur de 10^{-2} g/l [1, 3].

Pentru anumite utilizări ale cadmiului, impurificarea cu Pb și Cu nu este chiar atît de importantă deoarece în faza ulterioară de prelucrare a buretelui prin solubilizare în soluții sulfurice, Cu se poate elimina prin introducerea unui mic exces de cadmiu, iar,

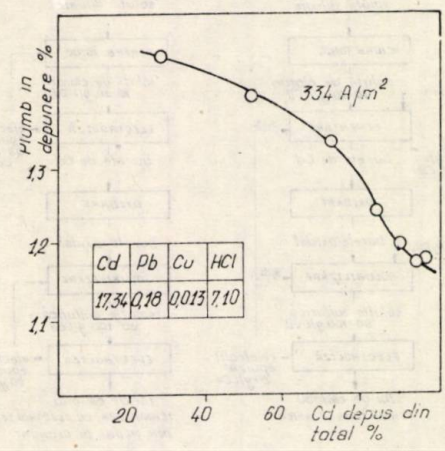


Fig. 6. Dependența procentului de Pb din depunere funcție de procentul de Cd depus din soluție.

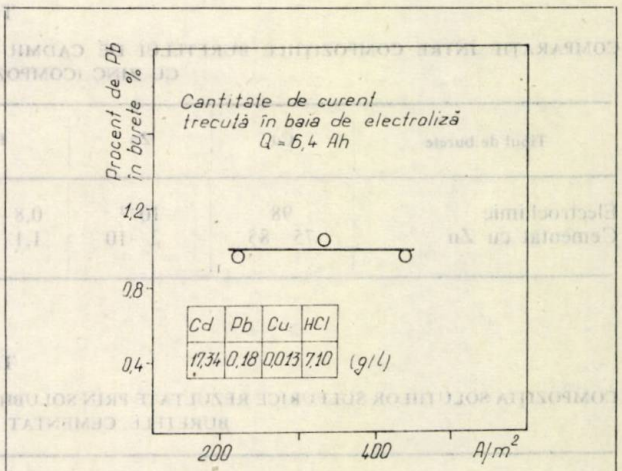


Fig. 7. Dependența procentului de Pb din depunere funcție de densitatea catodică aparentă de curent.

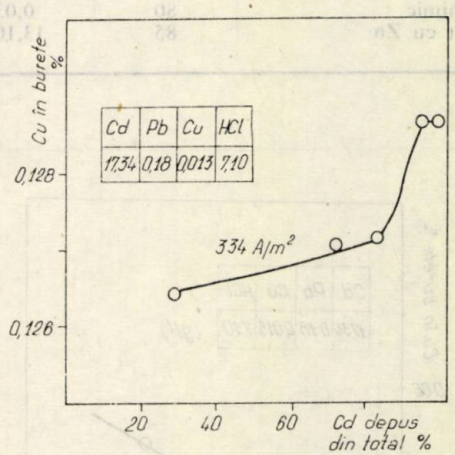


Fig. 8. Variația procentului de Cu din depunere funcție de procentul de Cd depus din soluție.

concentrația Pb-ului este limitată la aproximativ $5 \cdot 10^{-3}$ g/l de produsul de solubilitate al $PbSO_4$ [1].

În timpul electrolizei 15—30% din As prezent în soluție se descarcă sub formă de AsH_3 (fig. 10).

La cementarea cu zinc din aceleași soluții datorită acidității scăzute a acestora (0,1—0,2 N) cea mai mare parte din As se regăsește precipitat în burete, trecînd apoi în zgurile alcaline de la topirea buretelui [7].

Procesul anodic constă în principal în descărcarea oxigenului, concentrația Cl^- — rămînînd nemodificată.

Puritatea buretelui obținut prin procedeul electrochimic este mai bună decît a celui rezultat la cementarea cu praf de zinc, burete care dealtfel se oxidează în atmosferă foarte rapid (tabelul 2).

Cea mai rezonabilă prelucrare a buretelui de cadmiu o reprezintă oxidarea, solubilizarea sulfurică și depunerea în foi prin electroliză. Fluxurile tehnologice comparative pentru cele două tipuri de burete sînt prezentate în figura 11.

După cum se vede în figura 11, în cazul utilizării procedeului electrochimic, este necesară recircularea la schimbători de ioni a electrolitului epuizat cu 0,8—1,2 g/l Cd. În schimb un avantaj esențial îl reprezintă puritatea avansată a soluțiilor rezultate

Tabelul 2

COMPARAȚIE ÎNTRE COMPOZIȚIILE BURETELUI DE CADMIU OBȚINUT PRIN ELECTROLIZĂ ȘI A CELUI OBȚINUT PRIN CEMENTARE CU ZINC (COMPOZIȚII MEDII) ELEMENT %

Tipul de burete	Cd	Zn	Pb	Fe	Cu	As	Al	Na
Electrochimic	98	10^{-2}	0,8—0,9	40^{-3}	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}
Cementat cu Zn	75—85	2—10	$1,1^{-2}$	$4 \cdot 40^{-2}$	—	10^{-2}	10^{-2}	0,5

Tabelul 3

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR SULFURICE REZULTATE PRIN SOLUBILIZAREA BURETELUI ELECTROCHIMIC ȘI A CELOR PROVENITE DIN BURETELE CEMENTAT CU ZINC. CONCENTRAȚIE, g/l

Tip burete	Cd	Zn	Fe	Pb	Cu	Cl	aciditate
Electrochimic	80	0,03	0,01	0,005	0,03	—	0,6 N
Cementat cu Zn	85	13,10	0,30	0,005	0,03	0,025	0,55 N

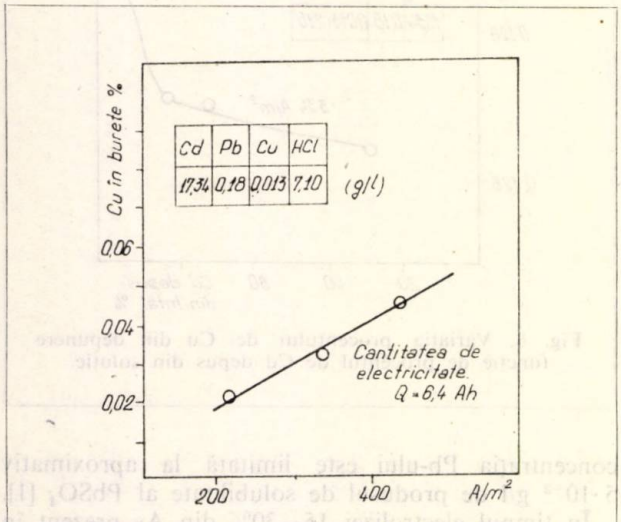


Fig. 9. Dependența procentului de Cu din depunere funcție de densitatea catodică aparentă de curent.

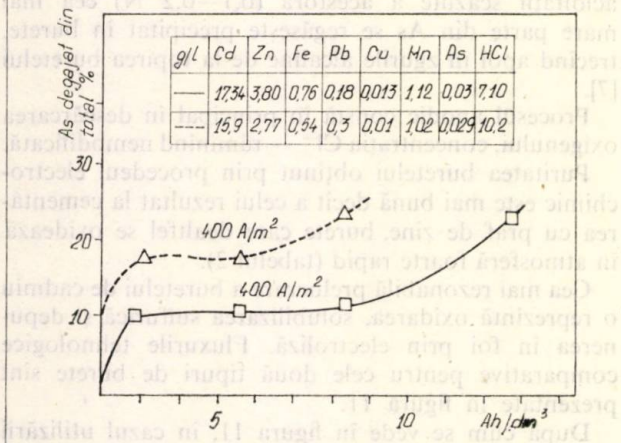


Fig. 10. Variația procentului de As degajat din soluție funcție de cantitatea de sarcină trecută pe unitatea de volum de soluție.

Tabelul 4

COMPARAȚIE ÎNTRE COSTUL OBȚINERII DEPUNERII COMPACTE DE CADMIU FOLOSIND CA ETAPĂ INTERMEDIARĂ PROCEDEUL ELECTROCHIMIC ȘI CEL DE CEMENTARE CU PRAF DE ZINC

Procedeu cu praf de zinc		Procedeu electrochimic	
Operația	Cost	Operația	Cost
1. Obținere burete	1,00	1. Obținere burete	0,05
2. Recirculare soluții epuizate	—	2. Recirculare soluții epuizate	0,07
3. Solubilizare	0,10	3. Solubilizare	0,10
4. Electroliză mediu sulfuric	0,03	4. Electroliză mediu sulfuric	0,03
5. Tratare electrolit epuizat	0,07	5. Tratare electrolit epuizat	
Total	1,20	Total	0,25

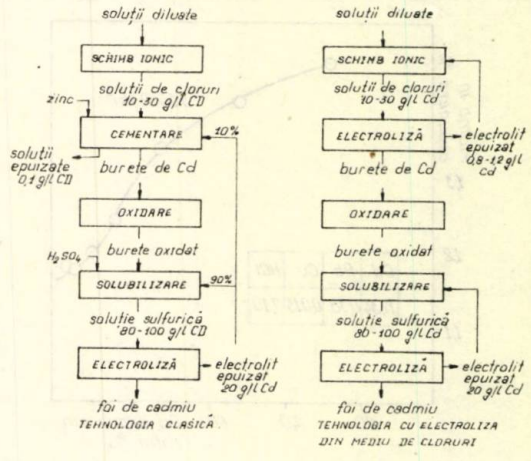


Fig. 11

la dizolvarea sulfurică a buretelui electrochimic oxidat (tabelul 3).

După cum se știe, la depunerea cadmiului compact electroliza este condusă pînă la o concentrație finală în cadmiu de 20 g/l [1, 2]. Apoi o parte din electrolit se recirculă la solubilizarea unei noi porții de burete oxidat, iar o altă parte se trimite la cementarea cu praf de zinc pentru a se evita acumularea impurităților în electrolit [8].

În cazul soluției obținute din burete electrochimic datorită conținutului neglijabil de impurități (Zn și Fe), recircularea nu mai este necesară.

Concluzii

Obținerea buretelui de cadmiu, din soluții diluate de cloruri reprezintă o alternativă superioară a cementării cu praf de zinc.

Mărirea considerabilă a suprafeței catodice prin formarea dendritelor de cadmiu, face ca densitatea catodică de curent să aibă o influență minoră asupra compoziției buretelui și asupra gradului de epuizare a soluției.

Datorită creșterii acidității finale și a proceselor redox, gradul de epuizare al soluțiilor nu poate depăși o concentrație remanentă de 0,8—1,2 g/l Cd, așa încît electrolitul trebuie recirculat.

Puritatea avansată a buretelui electrochimic simplifică procesele ulterioare de obținere a cadmiului metalic.

Procedeul electrochimic de obținere a buretelui de cadmiu pe lîngă eliminarea totală a consumului de zinc implică și o scădere considerabilă a cheltuielilor de producție (tabelul 4).

Bibliografie

1. SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A., VLĂDULESCU, M., și VELEA, T. Rev. chim. **27**, nr 1, 1976, p. 20.
2. SEGĂRCEANU, T., VLĂDULESCU, M., VELEA, T. și CORNEA, A., Rev. chim. **28**, nr. 4, 1977, p. 340.
3. VLĂDULESCU, M., VELEA, T., SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A. și MARINEAC, D., Rev. chim. **28**, nr. 5, 1977, p. 443.
4. VLĂDULESCU, M., VELEA, T., CORNEA, A. și OBĂDĂU, M., Brevet R.S.R. nr. 66983, 1978.
5. SEGĂRCEANU, T., VELEA, T., VLĂDULESCU, M. și CORNEA, A., — Rev. met. **30**, nr.5, 1978, p. 353.
6. SEGĂRCEANU, T., CORNEA, A., VELEA, T. și VLĂDULESCU, M. Rev. chim. — **29**, nr. 10, 1978, p. 950.
7. CORNEA, A., VLĂDULESCU, M., VELEA, T. și SEGĂRCEANU, R., — Rev. chim. **29**, nr. 11, p. 1031.
8. CIJKOV, D. M., Kadmii, Izd. Nauk, ed. 11, Moscova 1968.
9. FACSKO, GH., Tehnologie electrochimică, Ed. tehnică 1969, p. 109—114.
10. OPREA, F., ILIESCU, E., SEGĂRCEANU, T. și VIȘA, I., Metalurgia elementelor însoțitoare ale metalelor neferoase uzuale, Ed. tehnică, 1968, p. 150—196.
11. CĂLUȘARU, A., Depunerea electrolitică a pulberilor metalice, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1976, p. 375—376.

Intrat în redacție: 19. IV. 1979.

* * *

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A FLUOBORATULUI DE STANIU

BREVET R.S.R. nr. 67814

Invenția se referă la un procedeu de obținere a fluoboratului de staniu din acid fluoboric și hidorxid stanos, produs ce se utilizează în depunerile galvanice.

Acest procedeu constă în aceea că, acidul fluoboric rezultat în urma reacției acidului fluorhidric de concentrație 80% cu acid boric, la temperatura 10 — 12°C, timp de 2 ore, se încălzește la temperatura de 40°C și apoi se aduce în contact în cantitate stoichiometrică, sub agitare, cu hidroxid stanos precipitat, temperatura finală ajungînd pînă la 90°C.

În funcție de concentrația acidului fluoboric utilizat se obține și concentrația fluoboratului de staniu.

După terminarea reacției, produsul se filtrează și se ambalează.

Dosar nr. 89264
Data înregistrării: 3.02.1977
Data publicării: 15.01.1980

Int. Cl²: C 01 B 35/04
Titular: Întreprinderea chimică-Dudești

PROCEDEU DE OBȚINERE A STEARATULUI DE CADMIU

BREVET R.S.R. nr. 70238

Invenția se referă la un procedeu de obținere a stearatului de cadmiu din stearină, direct în topitură, rezultînd un produs corespunzător industriei.

Stearina se topește și se deshidratează într-un reactor sau malaxor, pînă la 115 — 125°C, după care se introduce hidroxid sau oxid de cadmiu într-un exces de 5 — 10% față de necesarul stoichiometric. Amestecul se menține o oră la temperatura de 120 — 125°C, după care se răcește și se mărunțește la finețea necesară.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se utilizează materii prime accesibile;

— reacția decurge într-un timp scurt;

— instalația pentru obținere nu necesită investiții mari, putînd fi obținut produsul în orice reactor, sau malaxor.

Int. Cl.²: C 07 C 53/24
Dosar nr.: 88302
Titular:
Data înregistrării: 03.11.1976
Întreprinderea chimică Dudești,
Data publicării: 15.07.1980
București.

MAGDI E. M. KHALIFA
CRISTEA GREFF
GEORGE E. BAIULESCU

Determinarea spectrofotometrică a U(VI) cu un derivat triazoic al trifenilaminei

C.Z. 543.42.062:546:79.66

Pe baza studiului reactivilor organici folosiți pentru determinarea U(VI) a fost sintetizat un derivat triazoic al trifenilaminei avînd drept component de cuplare acidul salicilic. Reactivul a fost utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a U(VI) între limitele 0.5—16 μg U(VI)/cm³.

Metoda a fost utilizată și pentru determinarea spectrofotometrică a U(VI) în prezența unor elemente interferente.

Based on the study of the organic reagents used for the determination of U(VI) a triazoic derivative of triphenylamine was synthesized having as coupling component the salicylic acid. The reagent was used for the spectrophotometric determination of U(VI) in the range 0.5-16 μg U(VI)/cm³. The method was also used for the spectrophotometric determination of U(VI) in the presence of some interfering elements.

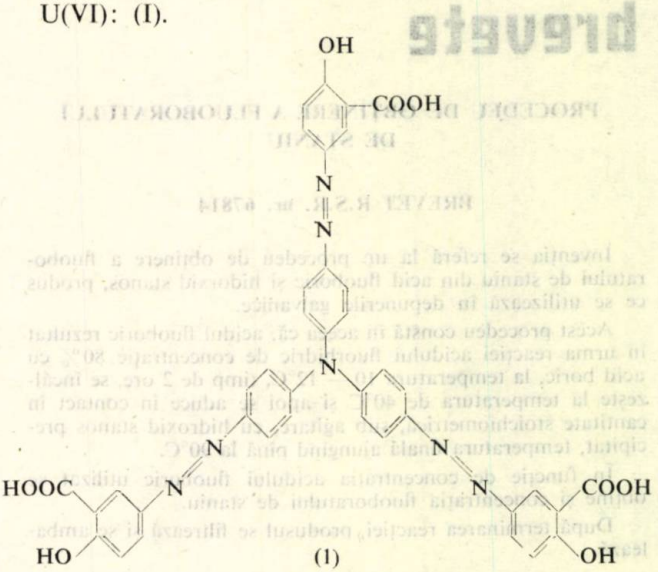
На основе изучения органических реактивов, применяемых для определения U (VI) было синтезировано трисазопроизводное трифениламина, имеющее салициловую кислоту в качестве совокупляющего агента. Новый реактив использовался для спектрофотометрического определения U (VI) в пределах 0,5—16 г U (VI) на 1 см³. Метод применялся и для спектрофотометрического определения U (VI) в присутствии некоторых интерферирующих элементов.

Din examinarea literaturii de specialitate se constată că, datorită largii utilizări în practică a uraniului și a compușilor săi, există numeroase metode fizice pentru determinarea lui. Dintre acestea cea mai largă utilizare o au metodele de analiză spectrofotometrică. În vederea obținerii de reactivi cu performanțe analitice superioare, s-a efectuat o serie de studii sistematice asupra reactivilor existenți și s-a constatat că în majoritatea cazurilor U (VI) reacționează cu acei compuși organici care conțin în moleculă grupări capabile de a forma legături U—O stabile.

Dintre reactivii organici care pot forma astfel de legături, sînt și derivații acidului salicilic. Müller [1] a fost primul care a propus utilizarea salicilatului de sodiu pentru determinarea colorimetrică a uraniului. Kuznețov [2] a făcut, de asemenea, studii sistematice asupra reacției U(VI) cu derivați ai acidului salicilic. Au fost sintetizați, de asemenea, unii derivați bisazoici ai benzidinei [3] și ai acidului cromotropic [4] cu grupări salicilice.

MAGDI E. M. KHALIFA, doctorand — Republica Arabă Egipt.
Dr. chim. CRISTEA GREFF și dr. chim. GEORGE E. BAIULESCU, Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică.

În această lucrare se propune utilizarea unui derivat triazoic al trifenilaminei ca reactiv pentru U(VI): (I).



(I)

Sinteza reactivului

Reactivul a fost sintetizat în mai multe etape. Trinitrotrifenilamina a fost sintetizată după o metodă propusă de Walter [5]. Reducerea trinitroderivatului s-a efectuat cu clorură stanoasă în mediu de acid

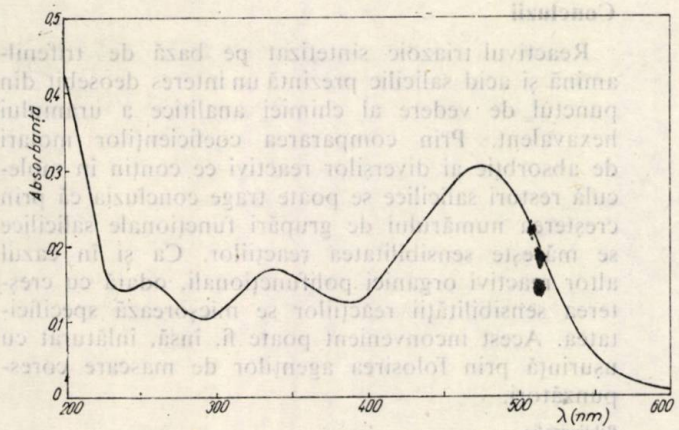


Fig. 1. Spectrul reactivului triazoic.

clorhidric [6]. Reactivul triazoic s-a preparat prin cuplarea sării de diazoniu a trifenilaminei cu acid salicilic. Reactivul brut a fost recristalizat din alcool etilic. Puritatea reactivului, care se prezintă ca o pulbere cristalină de culoare roşie intens, a fost verificată prin analiză elementară şi spectru de RMN. Reactivul este practic insolubil în apă, dar este solubil în alcool etilic.

Aparatura

Spectrele de absorbţie au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Varian-Superscan-3. Spectrele de RMN au fost înregistrate cu un spectrometru Varian EM. 360 (60 MHz), iar spectrele în IR, cu un spectrometru Specord, Zeiss-Jena.

Modulul de lucru

Au fost folosite următoarele soluţii de lucru:

a) soluţie apoasă de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ cu un conţinut de 100 μg U(VI)/cm³;

b) reactiv triazoic 0,1% în alcool etilic;

c) soluţie-tampon de hexametilentetramină (10%);

d) soluţie EDTA 1% în apă;

e) soluţii apoase ale ionilor interferenţi (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}) cu concentraţii de 1 000 μg/cm³.

Pentru trasarea spectrelor de absorbţie s-au preparat soluţii de lucru în modul următor: în baloane cotate de 25 cm³ s-au pipetat cantităţi diferite din soluţia de uraniu, s-au adăugat 3 cm³ soluţie etanolică de reactiv şi 2 cm³ soluţie-tampon. Baloanele cotate au fost aduse la semn cu alcool etilic. Spectrele au fost înregistrate folosind pentru comparaţie soluţii-martor, care conţin aceeaşi cantitate de reactiv şi de tampon, ca şi probele de măsurat.

În figura 1 se dă spectrul reactivului, iar în figura 2, spectrele derivat şi normal ale compusului cu U(VI).

Din examinarea figurii 2 se constată că maximul de absorbţie al compusului cu U(VI) este la 518 nm, lungime de undă, care a fost folosită în cadrul determinărilor efectuate ulterioare.

Folosind volume variate ale soluţiei de azotat de uranil, s-a studiat dependenţa absorbţiei de concentraţia în U(VI).

În figura 3 se dă curba de calibrare pentru determinarea U(VI) cu reactivul triazoic.

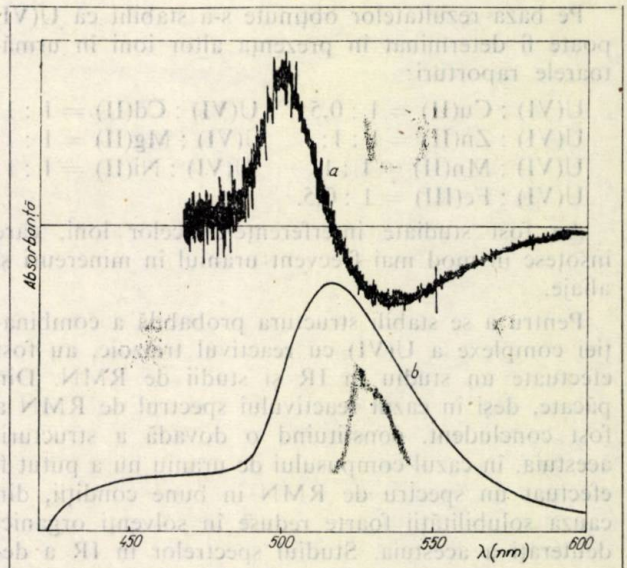


Fig. 2. Spectrele compusului cu U(VI): *a* — derivat; *b* — normal

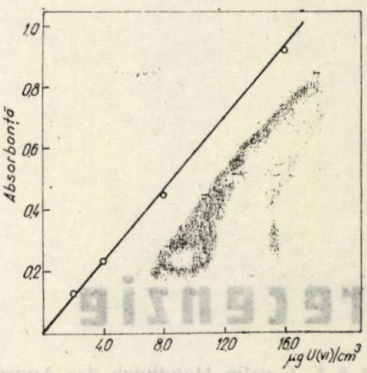


Fig. 3. Curba de calibrare.

Din examinarea datelor din această figură se constată că metoda propusă permite determinarea uraniului între limitele 0,5—16 μg/cm³, valoarea coeficientului molar de absorbţie fiind 13 700. Trebuie menţionat faptul că dezvoltarea culorii are loc practic instantaneu, măsurătorile putînd fi efectuate imediat după omogenizarea baloanelor cu reactivi.

Din datele obţinute în urma acestui studiu spectrofotometric se poate trage concluzia că reactivul triazoic prezintă o bună sensibilitate, fiind depăşit ca performanţă numai de puţini reactivi, dintre care menţionăm Arsenazo III.

În vederea stabilirii raportului de combinare în soluţie, a fost utilizată metoda raporturilor molare, constatîndu-se că raportul de combinare U—R este de 1 : 1.

Pentru studiul interferenţelor s-a utilizat ca agent de mascare EDTA. A fost efectuat un studiu separat al reacţiei U(VI) în prezenţa acestui agent de mascare. Deşi s-a constatat o scădere a absorbanţei compusului de U(VI) în prezenţa EDTA la aproape jumătate din valoarea iniţială, metoda respectă legea Lambert-Beer. În aceste condiţii au fost studiate interferenţele unor ioni, folosindu-se pentru măsurare lungimea de undă de 558 nm.

Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit că U(VI) poate fi determinat în prezența altor ioni în următoarele raporturi:

U(VI) : Cu(II) = 1 : 0,5; U(VI) : Cd(II) = 1 : 1;
U(VI) : Zn(II) = 1 : 1; U(VI) : Mg(II) = 1 : 1;
U(VI) : Mn(II) = 1 : 1; U(VI) : Ni(II) = 1 : 1;
U(VI) : Fe(III) = 1 : 0,5.

Au fost studiate interferențele acelor ioni, care însoțesc în mod mai frecvent uraniul în minereuri și aliaje.

Pentru a se stabili structura probabilă a combinației complexe a U(VI) cu reactivul triazoic, au fost efectuate un studiu în IR și studii de RMN. Din păcate, deși în cazul reactivului spectrul de RMN a fost concludent, constituind o dovadă a structurii acestuia, în cazul compusului de uraniu nu a putut fi efectuat un spectru de RMN în bune condiții, din cauza solubilității foarte reduse în solvenți organici deuterați a acestuia. Studiul spectrelor în IR a demonstrat formarea legăturii U—O prin banda de la 780 cm^{-1}.

Concluzii

Reactivul triazoic sintetizat pe bază de trifenilamină și acid salicilic prezintă un interes deosebit din punctul de vedere al chimiei analitice a uraniului hexavalent. Prin compararea coeficienților molari de absorbție ai diverșilor reactivi ce conțin în moleculă resturi salicilice se poate trage concluzia că prin creșterea numărului de grupări funcționale salicilice se mărește sensibilitatea reacțiilor. Ca și în cazul altor reactivi organici polifuncționali, odată cu creșterea sensibilității reacțiilor se micșorează specificitatea. Acest inconvenient poate fi, însă, înlăturat cu ușurință prin folosirea agenților de mascare corespunzători.

Bibliografie

1. MÜLLER, A. Chemiker Ztg., **43**, 1919, p. 739.
2. KUZNEȚOV, V. I. Dok. Acad. Nauk. S.S.S.R., **50**, 1945, p. 233.
3. POPA, GR., CONSTANTINESCU, V. și BĂRBULESCU, N. Anal. Univ. C.I. Parhon, **26**, 1960, p. 47.
4. BAIULESCU, GH., MARINESCU, D. și GREFF, C. Analyst, **95**, 1971, p. 661.
5. WALTER, R. I. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 2 771.
6. NEUNHOEFFER, O. și HEITMANN, P. Chem. Ber., **92**, 1959, p. 245.

Intrat în redacție: 4. V. 1981

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Fe. Eisen Organische Verbindungen. Teil A. Ferrocen **4**. Au Organic Compounds. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Fe. Compuși fier-organici. Partea A. Ferocen 4. Au. Compuși organici.** Springer Verlag, Berlin, 1980.

Chimia organometalică se bucură de o evidentă prioritate în cadrul efortului de completare și aducere la zi a tratatului Gmelin, atitudine justificată de actualitatea utilizării compușilor organometalici în sinteza chimică și de perspectivă — în parte realizată în prezent —, de a se obține catalizatori eficienți pentru numeroase reacții organice. Volumul mare de literatură primară în chimia organometalică impune prelucrarea sa continuă în publicațiile secundare, pentru a se concentra într-un spațiu restrîns și accesibil informația ce riscă să se piardă prin dispersarea într-un număr mare de articole și comunicări în diverse reviste.

Fascicula „Ferocen 4" aduce la totalul de 13 numărul volumelor consacrate compușilor fier-organici în cadrul tratatului Gmelin și încă nu se întrevede încheierea seriei. În acest volum (autor J. Füssel) se prezintă derivații monosubstituiți ai ferocenului cu substituenți care conțin azot: amine, amide, izocianați, nitrili diazoderivați, nitroderivați și compuși N-heterociclici. Ferocenilamina (analogul ferocenic al anilinei), nitroferocenul și ceilalți compuși prezentați, manifestă reacții analoage derivaților organici aromatici, cu deosebiri evidente de reactivitate. O nouă chimie organică, în care nucleul benzenic a fost înlocuit cu nucleul ferocenic, a luat astfel naștere și se dezvoltă în paralel, stimulată de interesul pentru studiile comparative între cele două serii de compuși, ca și de perspectiva unor utilizări importante.

Volumul consacrat derivaților organici ai aurului (autor H. Schmidbaur), publicat în limba engleză, prezintă o ramură a chimiei organometalice puțin cunoscută, dar nu mai puțin interesantă. Posibilitatea utilizării compușilor organici ai aurului pentru realizarea de acoperiri metalice în circuitele integrate, în cataliza omogenă și heterogenă, în farmacologie (tratamentul reumatismului) și în tehnologia spațială, au adus suficiente argumente în favoarea extinderii cercetărilor în acest domeniu. Într-un timp scurt, în ultimii 10 ani, au fost sintetizate numeroase combinații organice ale aurului mono- și trivalent, conținînd de la una pînă la patru legături Au—C și o mare varietate de substituenți. În afară de compușii mononucleari, se cunosc compuși dimeri (de exemplu $[R_2AuX_2]$ unde X = halogen, pseudohalogen, OH, sulfat, fosfat), trimeri ca $(2-AuC_5H_4N)_3$ (derivat al piridinei) sau tetrameri de tipul $(R_2Au-OH)_4$ (R = metil) și chiar compuși polimeri, de exemplu $(AuC_6H_5)_n$. Derivații organici ai aurului manifestă o mare diversitate de structuri, dintre care unele cu totul neobișnuite. De aceea volumul acesta, chiar numai la o consultare sumară, oferă contactul cu un domeniu nou, care pînă în prezent a reținut atenția unui număr relativ mic de specialiști.

I. HAIDUC

CECILIA CONSTANTINESCU
LUCIA ANTONESCU

Determinarea spectrofotometrică a Tl(III) cu Rouge Astrazon 6 B

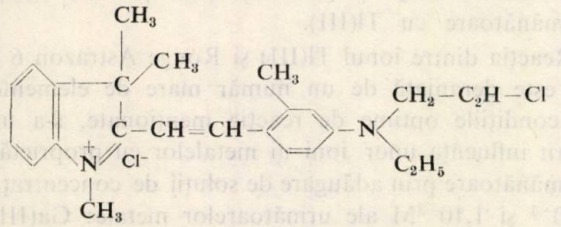
C.Z. 543.42.062:546.68

Reacţia colorantului bazic Rouge Astrazon 6B cu anionul complex $TlBr_4^-$ este foarte sensibilă şi reproductibilă. Combinaţia obţinută se extrage bine în benzen. Extractele benzenice au bune proprietăţi spectrofotometrice, respectă legea Lambert-Beer în intervalul 1,0—8,0 μg Tl(III)/10 cm³ şi sînt stabile peste 48 ore. Sensibilitatea reacţiei este bună, ε = 93 000. Această reacţie poate fi utilizată în determinarea spectrofotometrică a Tl(III) din diferite materiale.

The reaction of the basic dyestuff Rouge Astrazon 6B with the complex anion $TlBr_4^-$ is very sensitive and reproducible. The obtained combination was extracted in benzene. The benzenic extracts have good spectrophotometric properties, they observe the law of Bouguer Lambert — Beer between 1.0—8.0 μg Tl(III)/10 cm³, and are stable more than 48 hours. The sensitivity of the reaction is good ε = 93 000. This reaction may be used for the spectrophotometric determination of Tl(III) in various materials.

Реакция основного красителя Rouge Astrazon с комплексным анионом $TlBr_4^-$ очень чувствительная и воспроизводимая. Полученное соединение хорошо можно извлечь в бензоле. Бензольные экстракты имеют хорошие спектрофотометрические свойства, соблюдают закон Lambert-Beer в области 1,0—8,0 МГТl/10 см³ и устойчивые более 48 час. Чувствительность реакции хорошая, ε = 9000. Эту реакцию можно использовать для спектрофотометрического определения Tl(III) в разных материалах.

În lucrare sînt continuate cercetările privind reacţiile de formare a asociaţiilor ionice dintre anionul complex $TlBr_4^-$ — şi colorantul bazic Rouge Astrazon 6 B, în vederea stabilirii unor metode noi de dozare a taliului [1—6]. Reactivul Rouge Astrazon 6 B are următoarea structură:



În soluţii de acid bromhidric, reactivul se cuplează cu ionul Tl (III), formînd o combinaţie complexă colorată, care se stabilizează prin extracţie în solvenţi organici.

Partea experimentală

Reactivii utilizaţi

— Soluţiile de Tl (III) 10^{-4} M; $5 \cdot 10^{-5}$ M şi 10^{-5} M s-au preparat prin dizolvarea azotatului de taliu (I) în acid bromhidric concentrat şi oxidarea cu apă de brom. După îndepărtarea acidului prin evaporare, s-a reluat reziduul cu apă şi s-a determinat titrul soluţiei de taliu (III), prin precipitare sub formă de iodură de taliu.

— Reactivul cu denumirea comercială Rouge Astrazon 6 B — C.I. 48020, produs de firma Bayer, a fost preparat în soluţie apoasă, cu concentraţii de: $5 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M şi $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ M.

— Soluţie de HBr 35%.

— Benzen şi alţi solvenţi organici.

— Soluţii de Ga(III), In(III), Au(III), Bi(III), Fe(III), V(V), Sb(III) pentru a se urmări unele interferenţe.

Formarea şi extracţia complecşilor

Soluţia de taliu se aduce într-o pîlnie de separare sau într-un balon cu dop rodat, în probe de 0,1—5 cm³. La acestea se adaugă HBr 35% şi soluţie apoasă de reactiv. Se completează volumul probelor la 10 cm³ cu apă distilată, după care se adaugă la fiecare, cîte 10 cm³ solvent organic. Se agită soluţiile timp de 2 min, se lasă să separe fazele şi apoi se măsoară absorbanţa fazelor organice colorate în roz, la lungimea de undă $\lambda = 550$ nm, faţă de benzen.

În mod analog s-au pregătit şi s-au făcut măsurători pe probe-mar or (fără taliu), constatîndu-se o extracţie practic neglijabilă de colorant.

Dr. chim. CECILIA CONSTANTINESCU, Institutul politehnic-Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. LUCIA ANTONESCU. Institutul de petrol şi gaze-Ploieşti. Facultatea de tehnologie şi chimizarea ţiţeiului.

Rezultate și discuții

Între anionul complex $[TlBr_4]^-$ obținut în mediul de HBr și cationul reactivului notat RCl, are loc formarea unei combinații complexe, ca urmare a reacției în echilibru:

$$H^+[TlBr_4]^- + R^+Cl^- \rightleftarrows R^+[RlBr_4]^- + HCl$$

Acest echilibru a fost studiat în soluție, urmărindu-se factorii care influențează deplasarea lui spre formarea unei asociații ionice $R^+[TlBr_4]^-$, și anume: aciditatea, solvenții, concentrația reactivului, interferențele prezentate de ionii străini din soluție, raportul în care se combină Tl(III) cu reactivul.

Compusul complex rezultat din reacția anionului $TlBr_4^-$ și cationul bazei organice este insolubil în apă, dar este solubil în diverși solvenți organici.

Făcînd încercări cu benzen, cloroform, eter și amestecuri benzen—eter sau benzen—cetone, s-a ales ca solvent benzenul, care nu este miscibil cu faza apoasă și asigură un randament maxim de extractibilitate.

S-au studiat spectrele electronice de absorbție în domeniul vizibil, atît pentru soluția apoasă de reactiv, cît și pentru asocierea ionică $R^+[TlBr_4]^-$ extrasă în solventul organic și s-a constatat că prezintă în benzen un maxim de absorbție la $\lambda = 550$ nm.

Reacția dintre Tl(III) și Rouge Astrazon 6 B are loc în mediu de HBr. Extractibilitatea compusului $R^+[TlBr_4]^-$ este maximă pentru concentrația de 1 N—HBr, iar de reactiv $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Pentru determinarea compoziției compusului format s-a folosit metoda Job [7] și, așa cum era de așteptat, raportul de combinare între cationul de bază organică și anionul $TlBr_4^-$ este de 1 : 1.

Studiindu-se variația absorbanței în funcție de concentrația în Tl(III) s-a trasat graficul de etalonare (fig. 1) a unor probe conținînd între 0,2 și 10,0 μg Tl(III)/10 cm³.

La aceasta, s-a adăugat HBr corespunzător acidității de 1 N și soluția de reactiv Rouge Astrazon 6 B, corespunzător concentrației de $5 \cdot 10^{-4}$ M. S-a completat cu apă la 10 cm³, și apoi s-au adăugat 10 cm³ benzen.

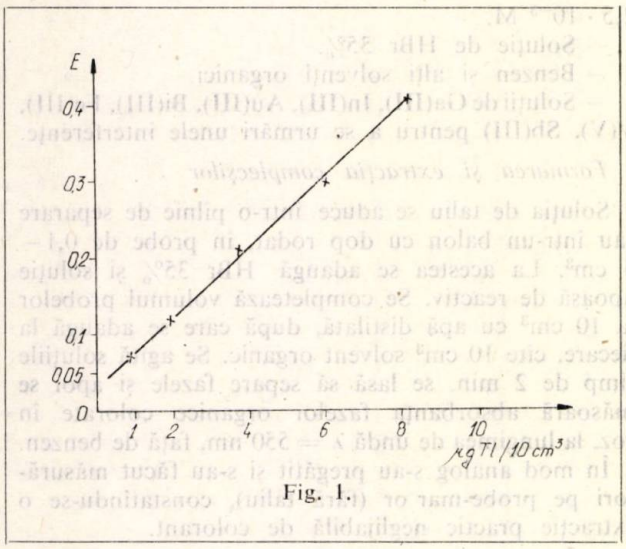


Fig. 1.

Tabelul 1

INFLUENȚA IONILOR STRĂINI ÎN CAZUL REACȚIEI Tl(III) CU ROUGE ASTRAZON 6B.

Nr.	Tl(III) introdus, μg	Ioni străini adăugați	μg	Absorbanță
1	20,4	—	—	0,190
2	20,4	Fe(III)	6	0,190
3	20,4	Zn(III)	11	0,192
4	20,4	Ga(III)	70	0,191
5	20,4	Sb(III)	122	0,193
6	20,4	Au(III)	197	0,00
7	20,4	V(V)	0	0,192
8	20,4	Ge(IV)	73	0,190

După extracție, absorbanțele citite și transcrise în grafic, scot în evidență că legea Bouguer Lambert-Beer este respectată în domeniul de concentrație 1,0—8,0 μg Tl(III)/10 cm³.

Coeficientul molar de absorbție, calculat după trasarea dreptei de etalonare, este $\varepsilon = 93\,000$. Această valoare afirmă că reacția Tl(III) cu Rouge Astrazon 6 B este foarte sensibilă, în condițiile de lucru arătate.

Combinațiile complexe formate în solventul organic sînt stabile timp de 48 ore. Este important ca în toate încercările să se păstreze ordinea de adăugare a reactivilor.

Prin adăugarea la soluția de Tl(III) a HBr, se formează întîi complexul $HTlBr_4$, apoi, la adăugarea reactivului Rouge Astrazon 6 B, are loc reacția cu formarea complexului tetrabromtalatul de Rouge Astrazon 6 B urmată de extracția lui în solventul organic. Prin urmare, ordinea adăugării reactivilor este: soluția Tl(III)—HBr—soluție reactiv—solvent.

Interferența ionilor străini

A fost cercetată influența acelor ioni care însoțesc de obicei taliul în diferite materiale reci, minereuri, concentrate, aliaje și acei ioni care pot da reacții asemănătoare cu Tl(III).

Reacția dintre ionul Tl(III) și Rouge Astrazon 6 B nu este deranjată de un număr mare de elemente. În condițiile optime de reacție menționate, s-a urmărit influența unor ioni ai metalelor cu proprietăți asemănătoare prin adăugare de soluții de concentrație 1.10^{-4} și $1{,}10^{-3}$M ale următoarelor metale: Ga(III), Zn(III), Fe(III), Sb(III), Au(III), V(V), Ge(IV).

Măsurătorile fazelor organice colorate s-au făcut față de proba-martor. După cum rezultă din tabelul 1, reacția dintre Tl(III) și Rouge Astrazon 6 B este deranjată de Au(III).

Ținînd cont de rezultatele bune obținute din reacția anionului $TlBr_4^-$ cu cationul colorantului bazic Rouge Astrazon 6 B s-au determinat urmele de Tl din unele materiale de la Uzina metalurgică de metale neferoase de la Baia Mare, cum sînt: cadmiu tehnic și concentrat piritos, rezultat de la concentrarea minereurilor aurifere.

Tabelul 2

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE Tl(III) DIN CONCENTRATUL PIRITOS ȘI CADMIUL TEHNIC

Materialul folosit	Tl(III), g	Metoda cu Metilvioletul, %	Metoda cu Rouge Astrazon 6 B, %
Concentratul piritos	1,00	0,0131	0,0132
	0,00	0,0132	0,0130
Cadmiul tehnic	1,00	0,040	0,043
	0,00	0,044	0,0440

În acest scop s-au efectuat determinări cu Rouge Astrazon 6 B în comparație cu determinările făcute cu Metilvioletul după metoda din literatură [8]. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2. Aducerea în soluție a concentratului piritos de cadmiu și a cadmiului tehnic s-a făcut după metodele descrise în literatură. Probele luate în lucru au fost dezagregate cu HCl 1 : 1, urmată de îndepărtarea fierului, a siliciului, și de mascarea unor ioni, dacă era cazul.

Concluzii

Reacția anionului $[TlBr_4]^-$ cu Rouge Astrazon 6B este sensibilă și precisă. Combinația formată se extrage bine în benzen. Extractele benzenice au bune proprietăți spectrofotometrice, respectă legea Lambert-Beer în intervalul 0,1—0,8 μg. Tl/cm³ și sînt stabile în timp (48 ore).

Această nouă metodă prezintă avantaje în comparație cu metodele similare din literatură, cum este, de exemplu, metoda cu Metilvioletul [8], pentru dozarea taliului, a cărui $\varepsilon = 53\,000$, și sensibilitatea de 0,05 μg Tl/cm³. Metoda pusă la punct are $\varepsilon = 93\,000$, iar sensibilitatea de 0,05 μg Tl/cm³.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, C. și FIȘEL, S. Rev. Roumanie Chim. **19**, 1974, p. 329.
2. CONSTANTINESCU, C. și CONSTANTINESCU, GH. Rev. Roumanie Chim. **21**, 1976, p. 72.
3. POPA, GR., PĂTROIESCU, C. și CONSTANTINESCU, C. Rev. Chim. **12**, 1972, p. 243.
4. CONSTANTINESCU, C. și CONSTANTINESCU GH. Rev., Roum. Chim. **21**, 1976, p. 391.
6. CONSTANTINESCU, C. Rev. Chim. **24**, 1973, p. 67.
7. JOB. P., Ann. Chem. **9**, 1928, p. 118,
8. VOSKRESENSKAIA, N. T. Zhur. analit Khim. **11**, n°. 8 1976.
9. CONSTANTINESCU, C., Rev. Chim. **24**, 1973, p. 919.

Intrat în redacție: 15.V.1980

* * *

brevete

PROCEDEU PENTRU EXTRACȚIA IZOMERULUI GAMA HEXACLORCICLOHEXAN

BREVET R.S.R. nr. 71085

Invenția se referă la un procedeu pentru extracția izomerului gama hexaclorciclohexan, utilizat ca insecticid.

Extracția se realizează prin încălzirea, la temperatură de 42—53°C, a unui amestec format din:

— o soluție de izomeri ai hexaclorciclohexanului în metanol apos, cu compoziția: 12,3—16,3% izomer alfa, 4,5—8% izomer gama, 5,9—10,3% izomer delta, 1,4—2,8% izomer beta, 2,2—10% apă, 52—65% metanol;

— hexaclorciclohexan cu conținut de 12... 14% izomer gama, avînd pînă la 1% apă.

Raportul în greutate între soluție și hexaclorciclohexan este de 3,35 pînă la 3,75:1.

După încălzire, urmează răcirea suspensiei, timp de 30 minute, pînă la 30—35°C și separatea rapidă, prin filtrare a izomerilor nedizolvați. Filtratul obținut se răcește timp de 2 ore, pînă la 5—15°C, după care se filtrează produsul cristalizat, format din gama hexaclorciclohexan brut.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— este elastic, permițînd utilizarea unor solvenți cu conținuturi mari de apă și de izomeri ai hexaclorciclohexanului, variabile în limite largi;

— permite obținerea de gama hexaclorciclohexan de puritate ridicată, cu randamente mărite;

— reduce timpul de extracție.

Dosar nr.: 91742 Int. Cl.²: C 07 C 23/12
Data înregistrării: 04.10.1977 Titular: Combinatul chimic, Rîmnicu-Vîlcea
Data publicării: 05.08.1980

CATALIZATOR PENTRU SINTEZA CLORURII DE VINIL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

BREVET R.S.R. nr. 71730

Invenția se referă la un catalizator pentru sinteza în fază gazoasă a clorurii de vinil din acetilenă și acid clorhidric și la un procedeu pentru obținerea acestuia.

Catalizatorul este constituit dintr-un suport zeolitic cu structură cristalină poroasă de tip NaA sau NaX, care conține 5—6% în greutate oxid de mercur, distribuit uniform în întreaga masă a catalizatorului, inclusiv în cavitățile interne ale structurii zeolitice.

Sinteza zeolitului respectiv se execută din soluții de silicat de sodiu, aluminat de sodiu și un solvent organic, de exemplu metanol, la care se adaugă o soluție fierbinte de clorură mercurică. Sub influența mediului puternic alcalin, în timpul cristalizării hidrotermice pe baia de apă la fierbere, se formează oxidul de mercur, înglobat în structura cristalină a zeolitului.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— permite scăderea cu 50—60°C a temperaturii de sinteză a clorurii de vinil, deoarece la 110—120°C catalizatorii descriși în invenție, au randamente comparabile cu acelea ale catalizatorului industrial la 160—170°C;

— catalizatorul are pierderi de volatile mult mai mici deoarece mercurul se găsește într-o formă chimică mult mai stabilă;

— catalizatorul este stabil la depozitare în mediul umed și mai puțin toxic la manipulare.

Dosar nr.: 90059 Int. Cl²: B 01 J 23/60
Data înregistrării: 18.04.1977 Titular: Combinatul petrochimic Borzești, județul Bacău
Data publicării: 15.08.1980

STELIAN FLOREA
GAVRIL NIAC
GERHARD SCHMIDT
VALERIU ANGHEL
AUREL GONȚEANU

Studiul unor cărbuni inferiori cu ajutorul spectrelor de absorbție în IR. Determinarea coeficienților specifici de extincție

C.Z. 543.422.4:662.641

S-au determinat coeficienții specifici de extincție (cm^2/mg) la probe de lignit, cărbune brun și huilă tînără. Pentru a pune în evidență influența sterilului asupra coeficienților specifici de extincție, la unul din ligniți s-a efectuat o separare după densitate și s-au determinat coeficienții specifici de extincție la fiecare fracție. În vederea eliminării influenței sterilului s-au efectuat înregistrări de spectre la probe de cărbune cu conținut diferit de cenușă, extrapolîndu-se apoi la cenușă nulă ($A^{anh} = 0$) valorile coeficienților specifici de extincție. S-a constatat, în cazul unui lignit, că la 1 710 și 3 430 cm^{-1} partea minerală și organică absorb aproximativ egal, la 1 450 cm^{-1} predomină absorbția masei organice, iar în celelalte zone spectrale absorbția masei minerale predomină.

The specific extinction coefficients (cm^2/mg) were determined for the lignite, brown coal and pit coal samples. To render evident the influence of the gangue on the specific extinction coefficients, a density separation was carried out for one of the lignites and the specific extinction coefficients were determined for each fraction. To remove the influence of the gangue, the spectra of the coal samples with various contents of ash were recorded and then the values of the specific extinction coefficients were extrapolated to null ash ($A^{ash} = 0$). For a lignite it was found that at 1710 and 3430 cm^{-1} the mineral and organic parts are absorbing approximately equally, at 1450 cm^{-1} the absorption of the organic mass is predominant and in the other spectral areas the absorption of the mineral mass is predominant.

Определены специфические коэффициенты экстинкции ($см^2/мг$) для некоторых бурых и каменных углей. Для того чтобы выявлять влияние пустой породы на специфические коэффициенты экстинкции у одного из бурых углей проведено разделение по плотности и затем определялись специфические коэффициенты экстинкции для каждой фракции. Для того чтобы исключить влияние пустой породы снимались спектры у образцов угля с различным содержанием золы, экстраполируя затем величины специфических коэффициентов к нулевой золе ($A^{000} = O$). В случае бурого угля найдено, что в области 1710 и 3430^{-1} минеральная и органическая части поглощают примерно одинакого, в области 1450 $см^{-1}$ преобладает поглощение органической массы, а в других областях спектра преобладает поглощение минеральной массы.

Avînd în vedere importanța crescîndă a cărbunilor fosili ca sursă de energie sau de materii prime pentru industria chimică, s-a considerat util să se studieze structura chimică organică a unor cărbuni inferiori, aflați în mari cantități în țara noastră.

Într-o lucrare anterioară [1] s-au determinat coeficienții integrali de absorbție în anumite zone spectrale din spectrele în IR ale unor cărbuni inferiori. În această lucrare s-au analizat spectrele de absorbție în IR la două sorturi de lignit, două de cărbune brun și la o huilă tînără. S-au determinat coeficienții specifici de extincție folosind metoda lui Fuji [2].

Dr. chim. STELIAN FLOREA, Universitatea din Craiova, Facultatea de științe ale naturii, prof. dr. chim. GAVRIL NIAC, Institutul politehnic Cluj-Napoca, Facultatea de mecanică, dr. chim. GERHARD SCHMIDT, Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de tehnologie chimică, ing. chim. VALERIU ANGHEL, ICSITEMR-București, dr. chim. AUREL GONȚEANU, Institutul de mine – Petroșani.

Date experimentale și interpretarea lor

S-au cîntărit 5—6 probe de cărbune cuprinzînd 0,3—3 mg și s-au amestecat cu 300 mg bromură de potasiu. După mojarare și pastilare, s-au înregistrat spectrele de absorbție în IR cu un aparat UR-20. S-a determinat apoi raportul m/A (unde m este masa de cărbune din pastilă, exprimată în mg, iar A este suprafața pastilei, exprimată în cm^2). Pentru determinarea extincției la diferite frecvențe, s-a ținut cont de pierderile prin reflexie. În acest sens extincția s-a calculat față de o linie de bază propusă de Friedel [3]. S-a reprezentat apoi grafic extincția, pe ordonată, față de raportul m/A, pe abscisă. S-a constatat că pentru cantități mai mici de 0,5 mg cărbune, sau mai mari de 2 mg cărbune, la 300 mg bromură

Tabelul 1

COEFICIENȚII SPECIFICI DE EXTINCȚIE AI FRACȚIUNILOR SEPARATE DUPĂ DENSITATE DIN LIGNITUL L_1.

ρ	A^{anh}, %	C^{anh}, %	Poziția benzilor, cm^{-1}							
			1050	1100	1380	1450	1620	1710	2930	3430
			Coeficienții de extincție, cm^2/mg							
<1,4	12,8	52,9	0,122	0,112	0,008	0,157	0,195	0,152	0,068	0,115
1,4–1,5	17,5	49,3	0,131	0,108	0,009	0,146	0,216	0,154	0,074	0,096
1,5–1,7	33,4	38,4	0,332	0,180	0,010	0,134	0,240	0,163	0,097	0,110
1,7–1,9	52,6	29,4	0,892	0,349	0,006	0,055	0,184	0,114	0,101	0,085
Φ <0,5	35,5	39,8	0,230	0,140	0,007	0,103	0,179	0,128	0,063	0,088

de potasiu (în pastilă), legea Lambert-Beer nu mai este respectată, punctele respective nesituîndu-se pe o dreaptă. În intervalul în care corelația dintre extincție și concentrație este liniară, s-au calculat dreptele de regresie $y = ax + b$ (y fiind extincția, iar x — concentrația). Pentru coeficientul de corelare s-au găsit valori > 0,98, iar abaterile-standard s_o pentru punctele individuale și, respectiv, s_b pentru pantele dreptelor de regresie au valori < 0,1. Avîndu-se în vedere aceste observații, pentru determinarea coeficienților de extincție s-a efectuat o singură înregistrare spectrală, iar coeficientul de extincție s-a considerat a fi panta dreptei care unește punctul respectiv cu originea.

În cazul lignitului notat cu L_1 s-a efectuat o separare după densitate și s-a înregistrat spectrul în IR la fiecare fracțiune, precum și la restul de lignit cu ρ < 0,5, care nu s-a supus separării. În tabelul 1 s-au prezentat coeficienții specifici de extincție determinați din spectrele acestor fracțiuni, alături de analiza de cenușă (A^{anh}%) și conținutul în carbon la masa anhidră (C^{anh}%).

La fracțiunea cu ρ > 1,9 nu s-a putut calcula extincția, din cauza absorbției foarte intense a sterilului ($A^{anh} = 82,4\%$).

Privind datele din tabel se constată că o dată cu creșterea procentului de cenușă cresc și coeficienții specifici de extincție ai benzilor de absorbție localizate la 1050, 1100 și 2930 cm^{-1}, ceea ce se consideră a fi normal, deoarece absorbția din aceste zone se datorește în mare parte sterilului. La celelalte frecvențe, coeficienții specifici cresc, uneori, o dată cu creșterea procentului de cenușă pînă la 33,4%, după care, scăzînd accentuat C^{anh}%, scad și coeficienții specifici de extincție. Fac excepție coeficienții determinați la 1450 cm^{-1}, care scad cu creșterea procentului de cenușă, și la 3430 cm^{-1}, care variază neregulat.

În tabelul 2 se prezintă coeficienții specifici de extincție determinați la cărbunii analizați.

Comparînd valorile coeficienților din tabelul 2, se constată că, în cazul cărbunelui brun C_2 (din China), coeficienții de extincție sînt mult mai mici față de cei ai celorlalte probe. Cel mai mare coeficient de extincție se află la 1 620 cm^{-1}, cu excepția cărbunelui brun C_1, la care valoarea maximă se află la 1 450 cm^{-1} (s-au exclus frecvențele 1 050 și 1 100 cm^{-1} la care predomină absorbția sterilului).

După cum s-a văzut la analiza spectrală în IR a fracțiunilor de lignit cu conținut variabil de cenușă, cu excepția coeficientului de la 1 450 cm^{-1}, toți ceilalți coeficienți sînt influențați de conținutul de

Tabelul 2

COEFICIENȚII SPECIFICI DE EXTINCȚIE (cm^2/mg) AI UNOR CĂRBUNI INFERIORI

Banda de absorbție, cm^{-1}	Lignit L_1 49,3% C^{anh} 17,5% A^{anh}	Lignit L_2 44,2% C^{anh} 32,8% A^{anh}	Cărbune brun C_1 57,3% C^{anh} 16,8% A^{anh}	Cărbune brun C_2 66,2% C^{anh} 11,8% A^{anh}	Huilă H 56,2% C^{anh} 21,6% A^{anh}
1 050	0,13	0,47	0,17	0,12	0,89
1 100	0,10	0,30	0,17	0,12	0,62
1 380	0,009	0,008	0,016	0,02	0,017
1 450	0,15	0,10	0,36	0,08	0,30
1 620	0,22	0,15	0,28	0,107	0,35
1 710	0,15	0,11	0,16	0,04	0,13
2 930	0,08	0,09	0,07	0,03	0,20
3 430	0,11	0,09	0,23	0,04	0,23

cenușă. Din acest motiv se pot compara coeficienții de extincție doar la probele cu un conținut de cenușă apropiat, în cazul de față lignitul L_1, și cărbunele brun C_1. Se constată că în cazul cărbunelui C_1 toți coeficienții de extincție sînt mai mari decît în cazul lignitului L_1, iar această constatare este în concordanță cu procentul mai mare de C^{anh} în cazul cărbunelui brun C_1. La aceste două tipuri de cărbune, coeficienții K_{2930} sînt comparabili ca mărime, dar K_{1450} sînt mult diferiți. Avînd în vedere că atît la 2 930, cît și la 1 450 cm^{-1} absorb grupările alifatice **CH** și $\mathbf{CH_2}$ (vibrații de valență și, respectiv, de deformație în plan), absorbția mult mai pronunțată la 1 450 cm^{-1} în spectrul cărbunelui brun C_1, se poate înțelege acceptînd că în structura cărbunelui brun se află un procent mai însemnat de structuri aromatice, a căror vibrație de deformație prezintă absorbție în această poziție [4].

Huila H, deși nu are un procent prea ridicat de cenușă, are coeficienți de extincție foarte mari la 1 050 și 1 100 cm^{-1}, poziții în care absoarbe sterilul, dar și legăturile **C—O** și **C—O—C**. Se poate presupune că această huilă conține astfel de unități structurale în procent ridicat, ceea ce sugerează un însemnat grad de incarbonizare pentru huila H.

Valorile relativ scăzute pentru K_{2930} nu sînt în contradicție cu conținutul ridicat de hidrogen al cărbunilor inferiori. Ligniții și cărbunii bruni au un mare procent de hidrogen alifatic sub formă de grupări hidroxilalcoolice. Ca urmare, procentul de grupări $\mathbf{CH_2}$ nu este prea ridicat și, în consecință, și absorbția datorată acestor unități structurale nu este prea intensă. Conform unor date din literatură [2] valoarea lui K_{2930} la cărbunii inferiori este mai

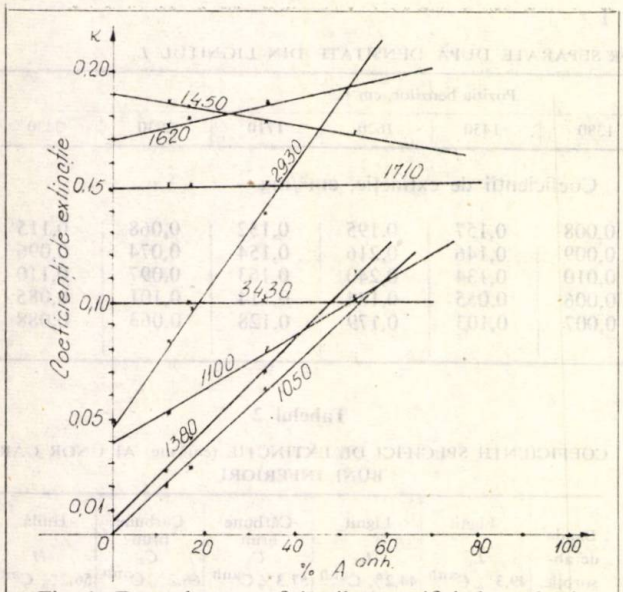


Fig. 1. Dependența coeficienților specifici de extincție de conținutul de cenușă la lignitul L_1 (valorile numerice de pe drepte reprezintă frecvența la care a fost determinat coeficientul de extincție).

mică decît 0,2 cm²/mg, iar la cărbunii cu $C^{mc}\% > 77$ absorbția în această zonă spectrală crește brusc, atingînd maximul la 84—85% C^{mc}, după care scade din nou din cauza aromatizării.

În tabelul 3 s-au prezentat coeficienții de absorbție „a" la 1 380 cm^{-1}, poziție unde absorb grupările CH_3:

Tabelul 3

COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE „a" LA 1380 cm^{-1} AI UNOR CĂRBUNI INFERIORI

Tipul de cărbune	Coeficientul de absorbție „a", cm²/g	H_{CH_3}, %	% H_{CH_3}/ /% H_{total}	% H^{mc}/ % C^{mc}
Lignit L_1	7,6	0,35	0,06	0,084
Lignit L_2	10,3	0,47	0,09	0,087
Cărbune brun C_1	14,2	0,65	0,11	0,073
Huila H	15,7	0,72	0,13	0,075

Coeficientul de absorbție „a" a fost calculat după formula:

$$\left[a = \frac{A}{g/V}, \text{ [5]}\right],$$

unde: A reprezintă absorbția maximă, cm, la frecvența de 1 380 cm^{-1}, față de o linie de bază care unește absorbția maximă de la 1 357 cm^{-1} cu aceea de la 1 393 cm^{-1}; g — cantitatea de cărbune din pastilă, g; V — volumul pastilei, cm³.

Conform relației găsită de Oelert, $\%H_{CH_3} = „a" \cdot 4{,}61.10^{-2}$, s-a calculat procentul de hidrogen aflat sub această formă, iar apoi acesta a fost raportat la hidrogenul total. La cărbunii cu $\%C^{mc} = 82$, Oelert [6] a găsit pentru acest raport valoarea 0,21, iar la cărbunii cu % $C^{mc} = 89$ raportul a fost de 0,29. Valorile mult mai mici găsite de autori, sugerează gradul redus de incarbonizare al cărbunilor analizați și, în special, al lignitului L_1.

Avînd în vedere că mai puțin de 10% din hidrogenul total se află în structuri aromatice chiar la cărbuni cu 80% C^{mc} [6], se poate deduce că majoritatea hidrogenului din cărbunii analizați, se află sub formă de carbocicluri saturate, catene alifatice scurte, dar și sub formă de grupe hidroxil sau carboxil. Din valorile raportului H^{mc}/C^{mc} prezentate în tabelul 3 se poate deduce că huila și cărbunele brun C_1 au grad de incarbonizare apropiat și la fel cele două tipuri de lignit.

Pentru a elimina influența sterilului, care complică interpretarea spectrelor în IR la cărbunii inferiori, s-au efectuat înregistrări de spectre la probe de lignit cu conținut diferit de cenușă, extrapolîndu-se apoi la cenușă nulă ($A^{anh} = 0$) valorile coeficienților specifici de extincție. În felul acesta, coeficienții de extincție extrapolați se referă la masa cărbunoasă lipsită de cenușă. Acest procedeu echivalează cu îndepărtarea masei minerale din cărbune cu agenți chimici, are însă avantajul că nu alterează structura chimică a cărbunelui. Tot așa s-a procedat și cu conținutul de carbon și hidrogen [7]. Datele obținute pentru lignitul L_1 s-au prezentat grafic în figura 1, iar valorile extrapolate s-au trecut în tabelul 4, alături de cele ale cărbunelui brun C_2 (din China), obținute în același fel.

Tabelul 4

COEFICIENȚII DE EXTINCȚIE EXTRAPOLAȚI LA $A^{anh} = 0$

Banda de absorbție, cm^{-1}	Lignitul L_1 61,5% C^{c*}; 5,0% H^{c*} % H^c/ % C^c = 0,083	Cărbunele brun C_2 78,7% C^{c*}; 4,3% H^{c*} % H^c/ % C^c = 0,055
1050	0,00	0,09
1100	0,04	0,10
1380	0,007	0,00
1450	0,19	0,10
1620	0,17	0,13
1710	0,15	0,04
2930	0,047	0,04
3430	0,10	0,04

*C^c și H^c sînt valori extrapolate la $A^{anh} = 0$

Din figura 1 reiese că la majoritatea numerelor de undă la care sînt de așteptat absorbții pentru diferite unități structurale organice, absoarbe puternic materia anorganică, extincțiile crescînd cu procentul de cenușă. La 1 710 și 3 430 cm^{-1}, însă absorbțiile datorate masei minerale și organice sînt aproximativ egale, iar la 1 450 cm^{-1} predomină absorbția masei organice.

Concluzii

Datele cantitative din literatură obținute prin analiza unor cărbuni fosili cu ajutorul spectrelor de absorbție în IR prezintă valori prea mari pentru unele zone spectrale și prea mici pentru altele. Erorile sînt cu atît mai mari cu cît este mai mare conținutul de cenușă.

Bibliografie

1. FLOREA, S., NIAC, G., SCHMIDT, G. și ANGHEL, V. Rev. chim., **30**, nr. 10, 1979, p. 1035.
2. FUJI, S., OSAWA, Y. și SUGIMURA, H. Fuel, **49**, 1970, p. 68.
3. FRIEDEL, R. A. Brennstoff-Chem., **44**, 1963, p. 23.
4. AVRAM, M. și MATEESCU, GH. D. Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966, p. 278.
5. OELERT, H. H. Fresenius Z. Anal. Chem., **231**, 1967, p. 81.
6. OELERT, H. H. Brennstoff-Chem., **48**, 1967, p. 331.
7. NIAC, G. Mine, petrol și gaze, **28**, 1977, p. 267.

Intrat în redacție: 22. VII. 1980

* * *

SIMON FIŞEL
TINCA UNGURENAŞU
VIORICA DULMAN

Titrarea chelatometrică—potenţiometrică, acidimetrică—conductometrică şi oscilometrică a dietilentriaminei şi trietilentetraaminei

C.Z. 543.244.6:243.257.1:543.257.5:547.415.5

S-au elaborat trei metode titrimetrice, semimicro, pentru determinarea dietilentriaminei (DETA) şi trietilentetraaminei (TETA): 1) titrarea cu azotat de mercur în mediu apos şi măsurarea potenţialului cu un electrod Hg-selectiv; 2) titrarea conductometrică cu acid percloric în mediu apos; 3) titrarea oscilometrică cu acid percloric în acetonă şi ciclohexanonă. Măsurătorile conductometrice şi oscilometrice pun în evidenţă toate grupele aminice primare şi secundare.

Three titrimetric semimicro methods were elaborated for the determination of diethylenetriamine (DETA) and triethylenetetraamine (TETA): 1) titration with mercuric nitrate in aqueous medium and measurement of the potential with a Hg-selective electrode; 2) conductometric titration with perchloric acid in aqueous medium; 3) oscillometric titration with perchloric acid in acetone and cyclohexanone. The conductometric and oscillometric measurements render evident all primary and secondary aminic groups.

Разработано три полумикротитриметрические методы определения диэтилентриамина и триэтилентетрамина: 1) Титрование азотнокислой ртутью в водной среде и измерение потенциала селективным ртутным электродом; 2) Кондуктометрическое титрование перхлорной кислотой в водной среде; 3) Осциллометрическое титрование перхлорной кислотой в ацетоне и циклогексаноне. Кондуктометрические и осциллометрическое измерения выявляют все первичные и вторичные аминогруппы.

Pentru analiza polialchilpoliaminelor utilizate în numeroase sinteze din industria chimică au fost citate, într-o notă anterioară [1], metode de determinare publicate în literatură. Se menţionează titrarea acidimetrică—potenţiometrică în mediu apos şi neapos [1—3], şi cea chelatometrică cu indicatori [1].

S-au extins cercetările privind titrarea β, β′-diaminodietilaminei, denumită şi dietilentriamina (DETA), şi a β, β′-diamino-N, N′-dietiletilendiaminei, denumită trietilentetraamina (TETA), folosind metoda chelatometrică-potenţiometrică, conductometrică şi oscilometrică. Prin aceste metode s-au obţinut rezultate analitice cantitative satisfăcătoare, iar în unele cazuri s-au pus în evidenţă, mai clar decît prin titrarea acidimetrică—potenţiometrică [1, 3], toate treptele de titrare a grupelor aminice primare şi secundare.

Partea experimentală

a. *Pentru măsurători s-au folosit următoarele aparate:*

— *p*H-metrul MV 11S, Clamann-Grahnert, pentru titrarea potenţiometrică;

— conductometrul OK-102/1 Radelkis pentru titrarea conductometrică;

— oscilometrul OK-302 Radelkis pentru titrarea oscilometrică;

— electrod Hg-selectiv, Universitatea „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca;

— electrod cu calomel saturat cu joncţiune de azotat de sodiu 1 M, Universitatea „Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca.

b. *Soluţii şi reactivi*

Toţi reactivii utilizaţi au avut un grad ridicat de puritate:

— soluţie apoasă de azotat mercuric 0,05 M, standardizată prin titrare chelatometrică cu EDTA (indicator albastru metiltimol complexon) sau prin titrare chelatometrică-potenţiometrică cu DETA sau TETA, avînd titru cunoscut;

— soluţie apoasă de acid percloric 0,1 M, standardizată cu carbonat de sodiu;

— soluţie de acid percloric 0,1 M în acid acetic anhidru, standardizată cu ftalat acid de potasiu;

— acetonă şi ciclohexanonă (Reactivul), DETA (Merck) şi TETA (BDH), standardizate prin titrare acidimetrică—potenţiometrică.

Prof. dr. doc. SIMON FIŞEL, dr. TINCA UNGURENAŞU, dr. VIORICA DULMAN, Institutul politehnic-Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR OBȚINUTE PRIN TITRARE POTENȚIOMETRICĂ, CONDUCTOMETRICĂ ȘI OSCILOMETRICĂ. PROBABILITATEA ALEASĂ = 0,95.

Amina	Titrare potențiometrică cu $Hg(NO_3)_2$		Titrare conductometrică în mediu apos cu $HClO_4$	Titrare oscilometrică în mediu neapos cu $HClO_4$	
	punct final prin derivare grafică de ordinul I	punct final prin metoda [4]		acetonă	ciclohexanonă
DETA	99,89% ± 0,28	99,90% ± 0,15	V_2 = 99,41% ± 0,38	V_3 = 100,29% ± 0,45	V_2 = 99,49% ± 0,33
TETA	100,61% ± 0,33	100,22% ± 0,20	V_4 = 99,72% ± 0,30	V_1, V_2 și V_3 = 98,64% ± 0,48	V_1 și V_3 = 98,64% ± 0,42

Rezultate și discuții

1. *Titrarea chelatometrică—potențiometrică cu azotat de mercur, folosind un electrod Hg-selectiv*

0,03—0,10 g DETA sau TETA se diluează cu apă pînă la 100 ml și se titrează potențiometric cu soluția de azotat de mercur 0,05 M folosind celula electrochimică: Electrod Hg-selectiv | soluție DETA (sau TETA) | $NaNO_3$ 1 M—ESC.

Curba de titrare potențiometrică a DETA (E în funcție de V și $\Delta E/\Delta V$ în funcție de V, în care E este potențialul în mV și V este volumul în ml) este prezentată în figura 1 și a TETA, în figura 2 (A și B). Se poate vedea că saltul de potențial, și punctul final obținut prin derivare grafică de ordinul I ($\Delta E/\Delta V$ în funcție de V) permit o titrare bună a celor două polialchilpoliamine (tabelul 1). Rezultate mai exacte și precise se obțin cînd punctul final al titrării se calculează numeric după metoda indicată de Bartscher [4] folosind șase valori E și V în jurul punctului de echivalență (tabelul 1). Raportul de combinare Hg/DETA și Hg/TETA care rezultă din curbele de titrare potențiometrică apare mai complicat. Complecșii Hg (II) cu acești liganzi sînt de tip chelat, în diverse rapoarte de combinare și au o stabilitate remarcabilă [5, 6]. Astfel, $Hg(DETA)^{2+}$ și $Hg(DETA)_2^{2+}$ au, respectiv, pK = 21,8 și pK = = 28,8. Capacitatea Hg(II) de a hibridiza atît în sistemul sp^3 cît și sp^3d^2 explică posibilitatea ca în soluție să fie un amestec de specii chimice HgL_2^{2+} și HgL_3^{2+}, astfel că raportul de combinare Hg/L rezultat din curba de titrare apare la TETA ca fiind 2/5. După cum se vede din figura 1 și 2 au fost puse în evidență, prin vîrfuri mai mici pe curbele $\Delta E/\Delta V$ în funcție de V, și alte rapoarte de combinare (1/3). Este, deci, preferabil, pentru rezultate analitice mai exacte, să se stabilească titrul azotatului de mercur 0,05 M prin titrare chelatometrică—potențiometrică, după caz, cu DETA sau TETA, standardizate acidimetric [1].

Pentru determinări în serie ale produselor tehnice ale căror concentrații variază în limite înguste se pot face măsurători directe de potențial, folosind drepte de etalonare (E în funcție de pC, în care C este concentrația exprimată în moli/l). În figura 2C este prezentată o dreaptă de etalonare experimentală pentru determinarea TETA în domeniul pC_{TETA} între 0,3 și 0,4. Cu o probabilitate de 0,95, abaterea procentuală nu depășește ± 0,3%.

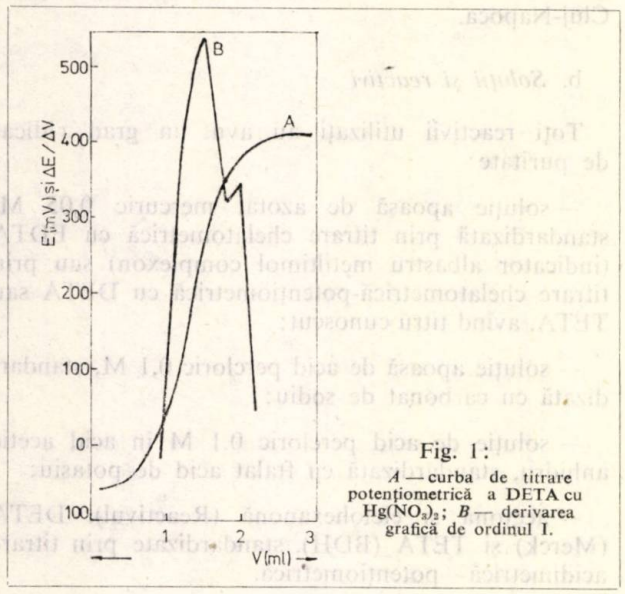


Fig. 1:
A — curba de titrare potențiometrică a DETA cu $Hg(NO_3)_2$; *B* — derivarea grafică de ordinul I.

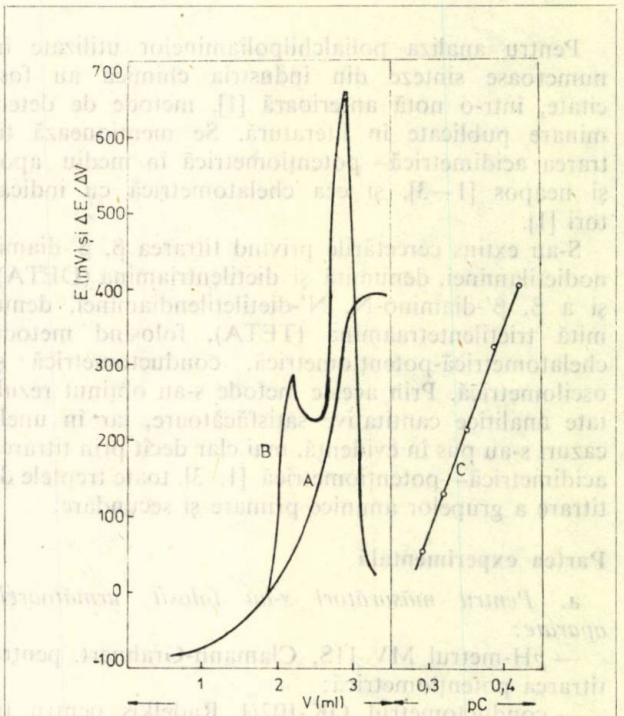


Fig. 2:
A — curba de titrare potențiometrică a TETA cu $Hg(NO_3)_2$; *B*— derivarea grafică de ordinul I. *C* — dreapta de etalonare.

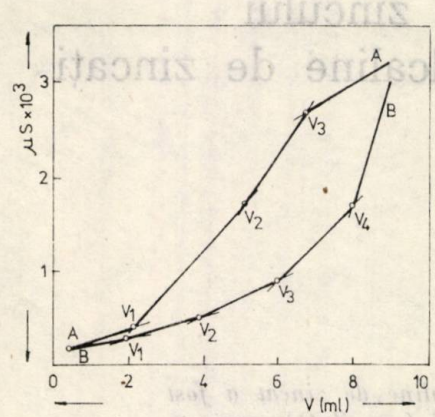


Fig. 3. Titrarea conductometrică cu $HClO_4$ (μS = micro Siemens):
A — pentru DETA; *B* — pentru TETA.

2. *Titrarea acidimetrică-conductometrică în mediu apos*

0,02—0,05 g DETA sau TETA se diluează cu apă pînă la 100 ml și se titrează conductometric cu o soluție apoasă de acid percloric 0,1 M. În figura 3*A*, care reprezintă titrarea DETA, și în figura 3*B*, pentru TETA, se evidențiază clar trei și, respectiv, patru puncte de intersecție, corespunzătoare volumelor finale de titrare (V_1, V_2, V_3 și V_1, V_2, V_3, V_4) pentru fiecare grupă aminică.

Rezultatele cantitative ale titrărilor prelucrate statistic sînt prezentate în tabelul 1. Pentru calcule s-au ales ca puncte finale ale titrărilor volumele corespunzătoare acelor trepte, care prin determinări repetate conduc la rezultatele cele mai exacte și mai precise.

3. *Titrarea acidimetrică-oscilometrică în mediu neapos*

0,03—0,05 g DETA sau TETA se dizolvă în 200 ml acetonă sau ciclohexanonă și se titrează oscilometric cu o soluție de acid percloric 0,1 M în acid acetic glacial. După cum se poate vedea din figura 4 *A* și *B*, care reprezintă titrarea DETA, respectiv TETA, în ciclohexanonă și din figura 4 *C* și *D*, în acetonă, apar puncte de intersecție (trei pentru DETA și patru pentru TETA) care pun în evidență toate grupele aminice primare și secundare.

În tabelul 1 sînt prezentate datele cantitative prelucrate statistic. Pentru calcule s-au ales volumele finale, care dau rezultatele cele mai bune.

Concluzii

Folosind măsurători potențiometrice, conductometrice și oscilometrice s-au elaborat trei metode semimicro de titrare a DETA și TETA:

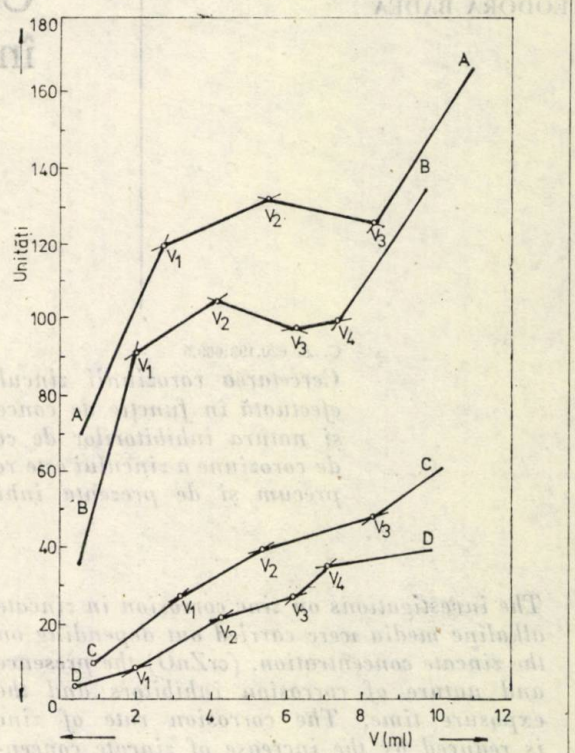


Fig. 4. Titrarea oscilometrică cu $HClO_4$ în mediu neapos:
A — pentru DETA; *B* — pentru TETA în ciclohexanonă; *C* — pentru DETA; *D* — pentru TETA în acetonă.

— titrarea potențiometrică cu azotat de mercur în mediu apos folosind un electrod Hg-selectiv;

— titrarea conductometrică cu acid percloric în mediu apos;

— titrarea oscilometrică cu acid percloric în mediu neapos.

Prin metoda conductometrică și oscilometrică s-au pus în evidență toate grupele aminice din DETA și TETA.

Bibliografie

1. FIȘEL, S., UNGURENAȘU, T. și DULMAN V. Rev. Chim., **3**, 1980, p. 605.
2. BELLEN, Z. Chem. Analit., **11**, 1966, p. 1011.
3. ZGODA, M. și PETRI, S. Chem. Analit., **16**, 1971, p. 175.
4. BARTSCHER, W. Z. Anal. Chem., **297**, 1979, p. 132.
5. PRUE, J. E. și SCHWARZENBACH, G. Helv. Chim. Acta, **33**, 1950, p. 985.
6. BISHOP, E. Theory and Principles, în Comprehensive Analytical Chemistry (edit. Wilson, C.L. și Wilson, D. M.) vol. I B, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 168.

Intrat în redacție: 18. X. 1981

* * *

MARIA NICOLA
TEODORA BADEA

Coroziunea zincului în medii alcaline de zincați

C. Z. 620.193:669.5

Cercetarea coroziunii zincului în medii alcaline de zincat a fost efectuată în funcție de concentrația zincatului (sau ZnO), prezența și natura inhibitorilor de coroziune și timpul de expunere. Viteza de coroziune a zincului este redusă de creșterea concentrației în zincat, precum și de prezența inhibitorilor de coroziune: HgO și Pb_3O_4.

The investigations on zinc corrosion in zincate alkaline media were carried out depending on the zincate concentration, (crZnO) the presence and nature of corrosion inhibitors and the exposure time. The corrosion rate of zinc is reduced by the increase of zincate concentration as well as by the presence of corrosion inhibitors such as HgO and Pb_3O_4.

Исследование коррозии цинка в цинкатных щелочных средах проводилось в зависимости от концентрации цинката (или ZnO), присутствия и природы ингибиторов коррозии и времени выдержки. Скорость коррозии цинка уменьшается при увеличении концентрации цинката, а также при наличии ингибиторов коррозии: HgO *и* Pb_3O_4.

Studiul coroziunii zincului în soluții alcaline a început să prezinte un interes deosebit odată cu folosirea acestuia ca electrod în diferite baterii alcaline și, îndeosebi, în pile și în acumulatorul Zn-aer. Acest proces de coroziune reprezintă cauza esențială a autodescărcării și duratei relativ scurte a tuturor bateriilor ce conțin electrod de Zn, iar unul dintre produsele de coroziune, hidrogenul gazos, creează chiar probleme privind securitatea acestor sisteme.

Pînă în prezent au fost întreprinse relativ puține studii pentru a se putea ajunge la o înțelegere fundamentală a mecanismului, și cineticii reacțiilor de coroziune a Zn în medii alcaline, iar rezultatele sînt de multe ori contradictorii.

După D i r s k e și T i m m e r [1], un mecanism posibil de reacție pentru sistemul Zn/OH^- ar implica următoarele procese parțiale:

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e \quad (1)$$

$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e \quad (2)$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (3)$$

produsele de coroziune a zincului fiind $Zn(OH)_2$ și ZnO. Reacțiile globale în acest caz sînt:

$$Zn + 2H_2O \rightarrow H_2 + Zn(OH)_2 \quad (4)$$

$$Zn + H_2O \rightarrow H_2 + ZnO \quad (5)$$

În prezența ionilor zincat, reacția de coroziune a Zn, după R u e t s c h i [2] și B o c k r i s, N a g y și D a m j a n o v i č [3], ar urma să ducă la formare de $Zn(OH)_4^{2-}$:

$$ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (6)$$

Conform ecuațiilor (4) și (5), viteza reacției de dizolvare a zincului este în funcție de activitatea apei, a_{H_2O}. În prezența zincatului, a_{H_2O} scade, iar viteza de coroziune a Zn scade, de asemenea, fapt confirmat și de experiențele lui R u e t s c h i [2]. Acesta încearcă să explice că viteza de coroziune a Zn în soluții alcaline depinde și de viteza de dizolvare a produselor de coroziune [ZnO, respectiv $Zn(OH)_2$] în electrolitul respectiv. Formarea unui film protector de ZnO sau $Zn(OH)_2$ pe Zn are loc mai rapid într-o soluție de hidroxid cu conținut de zincat sau ZnO, decît într-o soluție pură [2, 4].

Etapa determinantă de viteză pentru procesele de coroziune a zincului se modifică în funcție de concentrația hidroxidului. În soluții relativ diluate, etapa determinantă pare a fi degajarea hidrogenului (ecuația 3), iar în soluții concentrate, reacția de oxidare anodică a Zn (conform ecuației 1), precum și a următoarelor două:

$$Zn(OH)_2 + OH^- \rightarrow Zn(OH)_3^- \quad (7)$$

$$Zn(OH)_3^- + OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (8)$$

Existența speciilor $Zn(OH)_3^-$ și $Zn(OH)_4^{2-}$ a fost confirmată de D i r s k e [5], G e r i s c h e r [6] și H a m p s o n [7] prin studii în infraroșu, Ramman, RMN.

Dr. ing. MARIA NICOLA și dr. ing. TEODORA BADEA, Institutul politehnic-București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Studiile efectuate pînă în prezent asupra coroziunii zincului în medii alcaline permit să se desprindă următoarele:

— zincul este oxidat cu formare de oxid sau hidroxid de zinc (ecuațiile 1, 2) prin transfer de sarcină;

— produsele de coroziune formate prin transfer de sarcină sînt dizolvate în electrolit, cu formare de $Zn(OH)_2$ sau $Zn(OH)_4^{2-}$, în funcție de concentrația electrolitului;

— există posibilitatea formării unui film pasivant pe electrod, datorită imposibilității electrolitului, de a mai dizolva produsele de coroziune rezultate în etapele anterioare.

Studiile prezentate în această lucrare au urmărit evidențierea influenței pe care o au asupra procesului de coroziune a zincului în medii alcaline de zincat următorii factori: concentrația zincatului (sau ZnO), prezența și natura inhibitorilor și timpul de expunere. Scopul lucrării l-a constituit obținerea unor condiții optime privind coroziunea zincului, capabile să reducă autodescărcarea anozilor de Zn în acumulatoarele Zn-aer.

Partea experimentală

Studiile experimentale s-au axat pe determinări cantitative (indici de coroziune, gravimetrici) și determinări cinetice (curbe de polarizație trasate în regim potențiostatic).

S-au folosit electrozi de Zn de puritate 99,99%. Mediile de reacție au fost soluții alcaline de zincați (preparate din reactivi p. a.) a căror compoziție este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR FOLOSITE

Nr. crt.	KOH, mol/l	ZnO, g/l	HgO, mol/l	Pb_3O_4 mol/l
1	7,0	—	—	—
2	7,0	10	—	—
3	7,0	20	—	—
4	7,0	30	—	—
5	7,0	40	—	—
6	7,0	50	—	—
7	7,0	—	10^{-4}	—
8	7,0	—	10^{-3}	—
9	7,0	—	—	10^{-4}
10	7,0	—	—	10^{-3}
11	7,0	50	10^{-4}	—
12	7,0	50	10^{-3}	—
13	7,0	50	—	10^{-4}
14	7,0	50	—	10^{-3}

Prepararea soluțiilor de zincat a fost efectuată prin dizolvarea oxidului de zinc în soluție de KOH 7 M. Dizolvarea s-a realizat prin adăugare treptată de ZnO sub agitare puternică.

Dozarea zincului în soluție s-a făcut prin titrare cu complexon III în prezența indicatorului Eriocrom T.

Pretratarea electrozilor s-a efectuat prin lustruire mecanică (cu hîrtie de șmirghel SP18), urmată de lustruirea chimică într-o soluție de CrO_3 și H_2SO_4, la temperatura de 60°C, timp de 1 min.

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei.

Prezentarea rezultatelor

Determinări cantitative

Aceste determinări au fost efectuate pe plăcuțe de Zn cu suprafața de 12 cm² (dimensiuni 3×2 cm). Viteza de coroziune determinată prin pierderea în greutate a probelor, după expunerea acestora în mediul de reacție, a fost exprimată în g/m²h (indici gravimetrici de coroziune, k_g).

Determinările au fost efectuate în condiții hidrodinamice staționare, prin scufundarea completă a probelor în vase acoperite. Produsele de coroziune au fost îndepărtate cu soluție saturată de acetat de amoniu.

Diagramele din figurile 1 și 2 prezintă variația acestor indici cu timpul de expunere și cu concentrația de ZnO. Se remarcă scăderea acestora (deci a vitezei de coroziune) cu creșterea concentrației de ZnO și cu timpul de expunere. În diagrama privind variația în timp a vitezei de coroziune (fig. 1), se observă o creștere la începutul determinării, urmată de o ușoară scădere, fapt ce poate confirma formarea în timp, pe suprafața electrodului, a unor pelicule cu caracter protector, în concordanță cu studiile altor autori [2,4].

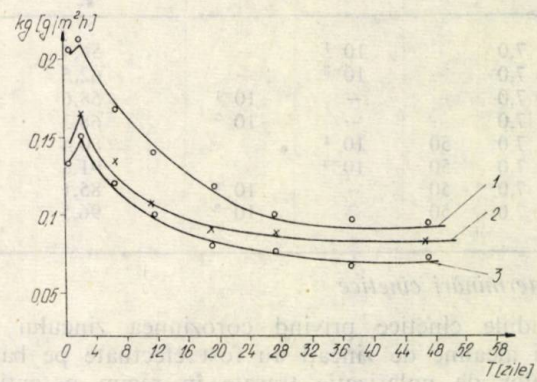


Fig. 1. Variația vitezei de coroziune a Zn cu timpul de expunere, în soluții de:
1 — KOH 7 M; *2* — KOH 7 M + ZnO 30 g/l; *3* — KOH 7 M + + ZnO 50 g/l.

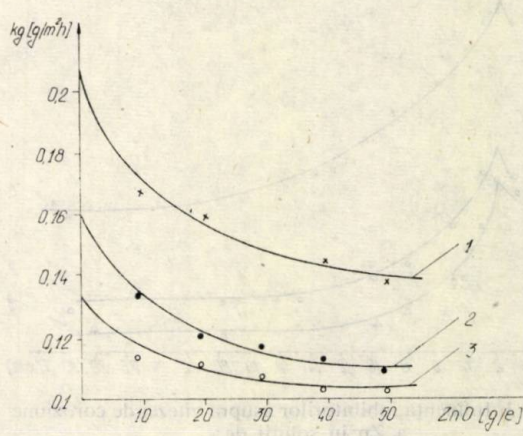


Fig. 2. Variația vitezei de coroziune a Zn cu concentrația ZnO. Timpii de expunere:
1 — 24 ore; *2* — 240 ore; *3* — 360 ore

Pentru evidențierea influenței inhibitorilor asupra vitezei de coroziune au fost efectuate determinări în prezența HgO și Pb_3O_4 în concentrație de 10^{-5}—10^{-3} moli/l (fig. 3 și 4).

Concentrația maximă de 10^{-3} moli/l a fost determinată de solubilitatea limitată a inhibitorilor studiați în soluțiile de zincat alcalin.

Se remarcă scăderea vitezei de coroziune în prezența acestora. Creșterea concentrației inhibitorului duce la accentuarea acestei scăderi, după cum se observă în diagramele prezentate în figurile 3 și 4.

La concentrații de 10^{-5} moli/l, și mai mici efectul inhibitorului a fost neînsemnat.

Studierea celor două diagrame pune în evidență scăderea mai accentuată a vitezei de coroziune în prezența inhibitorului Pb_3O_4, față de HgO.

Calculul eficacității inhibitorilor utilizați arată, de asemenea, că Pb_3O_4 prezintă o eficacitate ridicată în comparație cu HgO, maximul acestei mărimi (96,5%) fiind la concentrația de 10^{-3} moli/l Pb_3O_4 în soluție de KOH 7 M + ZnO 50 g/l (tabelul 2).

Tabelul 2

EFICACITATEA INHIBITORILOR FOLOSIȚI

Nr. crt.	Compoziția soluției				Eficacitatea % $Z = \frac{K^0_{g-} - K_{g-}}{K^0_{g-}} \cdot 100$
	KOH, mol/l	ZnO, g/l	HgO, moli/l	Pb_3O_4, moli/l	
1	7,0	—	10^{-4}	—	56,4
2	7,0	—	10^{-3}	—	62,5
3	7,0	—	—	10^{-4}	58,6
4	7,0	—	—	10^{-3}	68,3
5	7,0	50	10^{-4}	—	80,4
6	7,0	50	10^{-3}	—	91,8
7	7,0	50	—	10^{-4}	85,1
8	7.0	50	—	10^{-3}	96,5

Determinări cinetice

Studiile cinetice privind coroziunea zincului în medii alcaline de zincați au fost efectuate pe baza curbelor de polarizație trasate în regim potențiostatic, folosind trepte de potențial de 20 mV și înregistrînd curentul după 3 min de la fixarea potențiaFig. 3. Influența inhibitorilor asupra vitezei de coroziune a Zn în soluții de:

1 — KOH 7 M + ZnO 50 g/l; *2* — KOH 7 M + ZnO 50 g/l + + HgO 10^{-4} moli/l; *3* — KOH 7 M + ZnO 50 g/l + Pb_3O_4 10^{-4} moli/l.

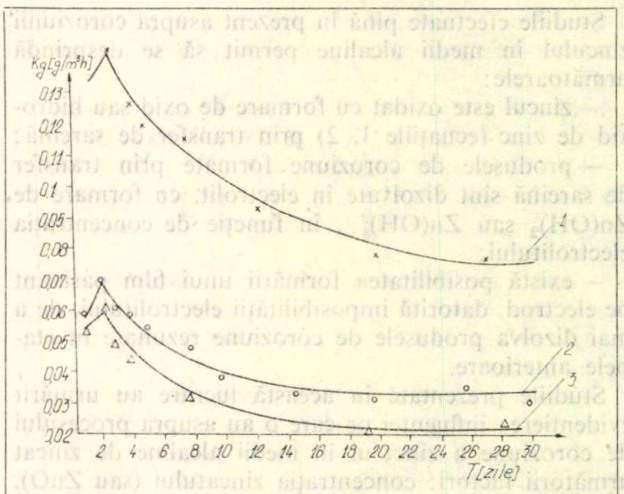


Fig. 4. Influența inhibitorilor asupra vitezei de coroziune a Zn în soluții de:

1 — KOH 7 M + ZnO 50 g/l; *2* — KOH 7 M + ZnO 50 g/l — — HgO 10^{-3} moli/l; *3* — KOH 7 M + ZnO 50 g/l — Pb_3O_4 10^{-3} moli/l.

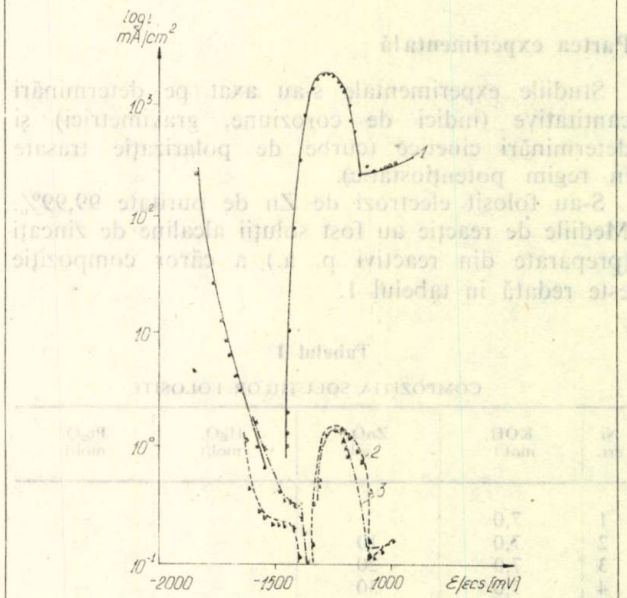


Fig. 5. Curbe de polarizație anodică și catodică pentru Zn în soluții de:

1 — KOH 7 M; *2* — KOH 7 M + ZnO 30 g/lc *3* + KOH 7 M + + ZnO 50 g/l.

lului. Determinările au fost efectuate cu ajutorul unui potențiostat tip PS 2. Celula de electroliză, în formă de H, a avut spațiile anodic și catodic separate printr-o diafragmă poroasă.

Electrodul de lucru cu suprafață de 1 cm^2 (1×1 cm) a fost confecționat din Zn de puritate 99,99%. Drept contraelectrod s-a folosit un electrod de platină lucioasă, cu suprafața de 2 cm^2.

Prelucrarea electrodului a fost efectuată mecanic și chimic (așa cum s-a menționat).

Măsurătorile de potențial au fost efectuate prin comparație cu un electrod de calomel saturat.

Înainte de trasarea fiecărei curbe, s-a efectuat prepolarizarea catodică a electrodului de lucru la un potențial de — 1800 mV/ECS, timp de 5 min.

S-au trasat atît curbele catodice, cît şi cele anodice, în vederea evidenţierii influenţei concentraţiei de ZnO şi a inhibitorilor asupra procesului de coroziune studiat.

Diagramele din figurile 5—8 redau cîteva dintre aceste curbe, iar în tabelul 3 sînt prezentaţi parametrii cinetici determinaţi din aceste curbe.

Pe curbele catodice se observă o creştere a curentului la o deviaţie relativ mică a potenţialului, urmată de o zonă de curent limită şi apoi de o creştere vizibilă a curentului, determinată de degajarea hidrogenului. Zona de curent-limită apare numai în soluţiile de zincat (fig. 5), ceea ce face să se presupună că această zonă corespunde depunerii catodice a zincului.

Tabelul 3

PARAMETRII DE COROZIUNE DETERMINAŢI DIN CURBELE DE POLARIZAŢIE

Nr. sol.	i_{cor}, mA/cm²	i_{max}, mA/cm²	ε_{max}, mV	ε_{st}, mV
1	1,348	1,945	−1280	−1460
2	1,318	1,732	−1270	−1420
3	1,28	1,603	−1260	−1410
4	1,27	1,551	−1250	−1380
5	1,12	1,511	−1245	−1360
6	1,03	1,479	−1240	−1340
7	1,274	1,58	−1350	−1510
8	1,159	1,2	−1320	−1510
9	1,274	1,58	−1350	−1510
10	1,15	1,2	−1320	−1500
11	1,015	1,62	−1340	−1440
12	1,036	1,385	−1260	−1400
13	1,047	1,445	−1300	−1360
14	1,007	1,202	−1200	−1350

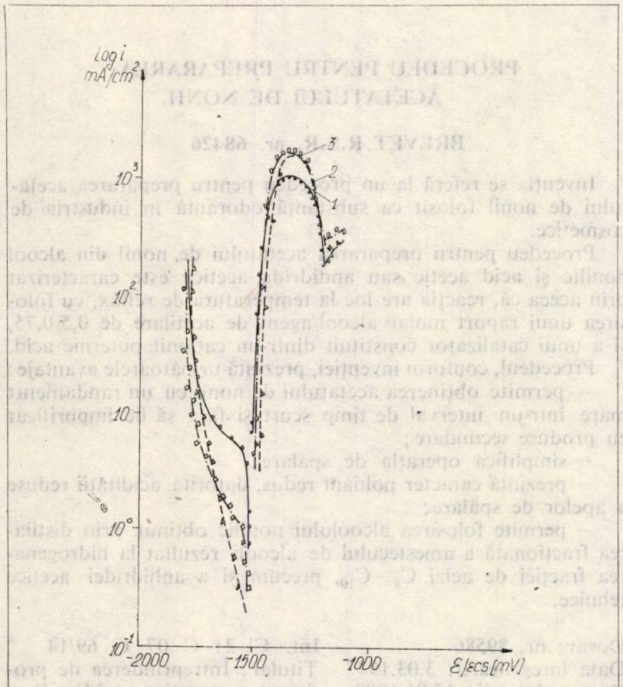


Fig. 6. Influenţa HgO asupra curbelor de polarizaţie anodice şi catodice ale Zn în soluţii de KOH 7 M: *1* — 10^{-3}; *2* — 10^{-4}; *3* — 10^{-5} moli/l HgO.

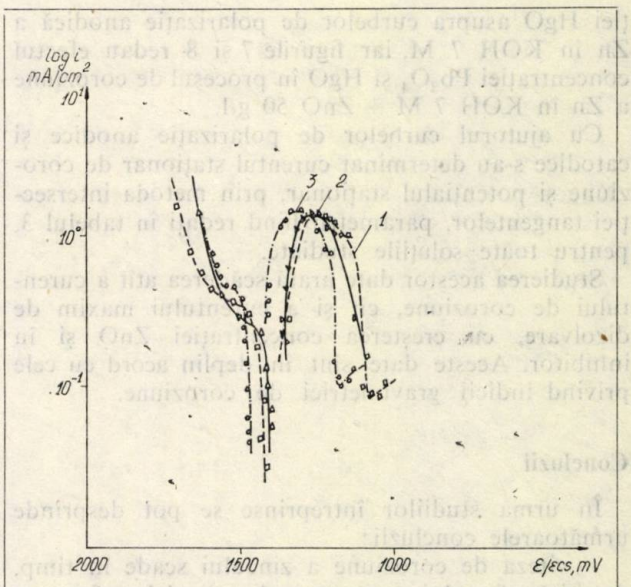


Fig. 7. Influenţa Pb_3O_4 asupra curbelor de polarizaţie anodice şi catodice ale Zn în soluţii de: *1* — KOH 7 M + ZnO 50 g/l — Pb_3O_4 10^{-3} moli/l; *2* — KOH 7 M + + ZnO 50 g/l — Pb_3O_4 10^{-4} moli/l; *3* — KOH 7 M + ZnO 50 g/l — — Pb_3O_4 10^{-5} moli/l.

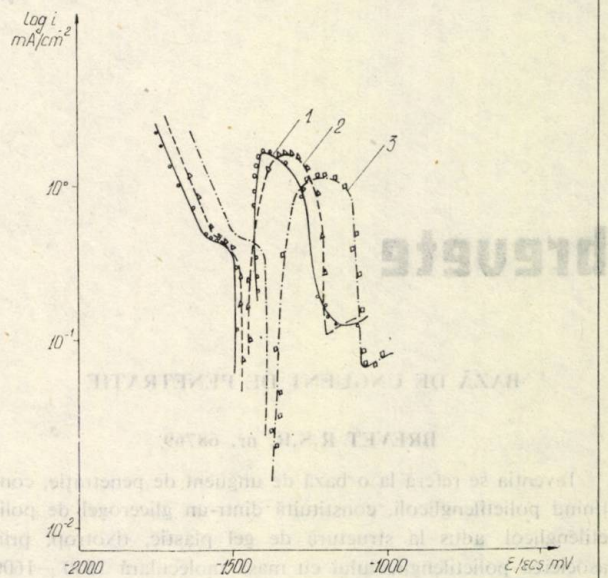


Fig. 8. Influenţa HgO asupra curbelor de polarizaţie anodice şi catodice ale Zn în soluţii de: *1* — KOH 7 M — ZnO 50 g/l — HgO 10^{-5} moli/l; *2* — KOH 7 M + — ZnO 50 g/l — HgO 10^{-4} moli/lc *3* — KOH 7 M — ZnO 50 g/l — — HgO 10^{-3} moli/l.

Curbele anodice prezintă un domeniu de curent maxim de dizolvare, urmat de o zonă de pasivare (scăderea curentului). Observările vizuale arată că această zonă corespunde formării unor pelicule brun-negre pe suprafaţa electrodului, datorate oxidării Zn, prin formare de oxizi şi hidroxizi de Zn, fapt confirmat şi de studiile altor autori [1—3].

Creşterea concentraţiei de ZnO duce la scăderea acestor maxime (curentul maxim de coroziune) (fig. 5). De asemenea, creşterea concentraţiei inhibitorului duce la scăderea curentului maxim de dizolvare (fig. 6—8). Figura 6 redă influenţa concentra-

ției HgO asupra curbelor de polarizație anodică a Zn în KOH 7 M, iar figurile 7 și 8 redau efectul concentrației Pb_3O_4 și HgO în procesul de coroziune a Zn în KOH 7 M + ZnO 50 g/l.

Cu ajutorul curbelor de polarizație anodice și catodice s-au determinat curentul staționar de coroziune și potențialul staționar, prin metoda intersecției tangentelor, parametrii fiind redați în tabelul 3, pentru toate soluțiile studiate.

Studierea acestor date arată scăderea atît a curentului de coroziune, cît și a curentului maxim de dizolvare, cu creșterea concentrației ZnO și în inhibitor. Aceste date sînt în deplin acord cu cele privind indicii gravimetrici de coroziune.

Concluzii

În urma studiilor întreprinse se pot desprinde următoarele concluzii:

— viteza de coroziune a zincului scade în timp, datorită efectului protector al peliculelor formate pe suprafața electrodului;

— viteza de coroziune scade, de asemenea, cu creșterea concentrației de ZnO;

— inhibitorii folosiți micșorează vizibil coroziunea zincului, cea mai mare eficacitate prezentînd-o Pb_3O_4 la concentrația de 10^{-3} moli/l ($Z = 96{,}5\%$);

— condițiile optime privind coroziunea zincului în medii alcaline de zincați sînt:

— concentrația ZnO — 50 g/l;

— concentrația Pb_3O_4 — 10^{-3} moli/l.

Studii anterioare întreprinse de autori [8] au pus, de asemenea, în evidență că depozitele electrochimice de Zn capătă proprietăți îmbunătățite (pentru folosirea lor în acumulatoarele Zn-aer) în prezența inhibitorilor amintiți.

Bibliografie

1. DIRSKE, T. P., TIMMER, R. J. Applied. Electrochem. **3**, 1971, p. 196.
2. RUETSKI, P. J. Electrochem. Soc. **114**, 1967, p. 301.
3. BOCKRIS, J. O'M., NAGY, Z., DAMJANOVIČ, J. Electrochem. Soc. **119**, 1972, p. 4285.
4. POWERS, R. W. J. Electrochem. Soc. **118**, 1971, p. 5.
5. DIRSKE, T. P. J. Electrochem. Soc., **121**, 1974, p. 328.
6. GERISCHER, H. Z. Physik. Chem. **202**, 1963, p. 302.
7. FARR, H. A. HAMPSON, J. Electroanalyt. Chem. **18**, 1968, p. 107.
8. STERNBERG, S., BADEA, T., CONSTANTINESCU, D., NICOLA, M., Bul. IPB, XL, 1978, p. 37.

Intrat în redacție: 22.III.1980

* * *

brevete

BAZĂ DE UNGUENT DE PENETRAȚIE

BREVET R.S.R. nr. 68769

Invenția se referă la o bază de unguent de penetrație, conținînd polietilenglicoli, constituită dintr-un glicerogel de polietilenglicol adus la structură de gel plastic, tixotrop, prin asocierea polietilenglicolului cu masă moleculară 1540 — 1600 cu glicerină anhidră, în raport de circa 1:2.

Baza astfel obținută este hidrofilă, hidrosolubilă, lavabilă și poate înlocui utilizarea lanolinei și a colesterolului în prepararea unguentelor.

Avantajele invenției constau în următoarele:

— se mărește gama bazelor de unguente destinate tehnologiilor industriale;

— baza de unguent are un indice de penetrabilitate și extensibilitate crescut față de bazele cunoscute conținînd polietilenglicoli;

— baza de unguent are o conservabilitate bună în timp.

Dosar nr. 85609 Int. Cl.²: A 61 K 9/06
Data înregistrării: 13.04.1976 Titular: Întreprinderea de antibiotice — Iași
Data publicării: 15.07.1979

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ACETATULUI DE NONIL

BREVET R.S.R. nr. 68426

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea acetatului de nonil folosit ca substanță odorantă în industria de cosmetice.

Procedeu pentru prepararea acetatului de nonil din alcool nonilic și acid acetic sau andidridă acetică este caracterizat prin aceea că, reacția are loc la temperatura de reflux, cu folosirea unui raport molar alcool/agent de acetilare de 0,5/0,75, și a unui catalizator constituit dintr-un cationit puternic acid.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea acetatului de nonil cu un randamentt mare într-un interval de timp scurt și fără să fie impurificat cu produse secundare;

— simplifică operația de spălare;

— prezintă caracter poluant redus, datorită acidității reduse a apelor de spălare;

— permite folosirea alcoolului nonilic obținut prin distilarea fracționată a amestecului de alcooli rezultat la hidrogenarea fracției de acizi C_5—C_{10}, precum și a anhidridei acetice tehnice.

Dosar: nr. 89586 Int. Cl 2: C 07 C 69/14
Data înregistrării: 3.03.1977 Titular: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj" — București
Data publicării: 15.01.1980

RADU I. IATAN
MIHAIL RENERT

Stări de deformații și de eforturi unitare în inelele flanșelor cu nervuri

C.Z. 66.025

În lucrare se determină, pe cale teoretică și experimentală, stările de deformații și de eforturi unitare în inelul flanșelor cu nervuri. Rotațiile calculate sînt rotații medii. Valorile acestora se află la 6 — 23% (construcție cu nervuri netești) respectiv la 5 — 17% (construcție cu nervuri teșite) peste cele măsurate, ceea ce așază calculul pe partea sigură. Rotațiile sînt determinate pe cale experimentală prin două procedee. S-au făcut măsurări atît în dreptul nervurilor — netești și teșite — cît și între ele. Rezultatele obținute duc la concluzia că, pe de o parte, metodele de calcul utilizate permit o apreciere satisfăcătoare a solicitărilor și deformațiilor în îmbinarea cu flanșe cu nervuri, iar, pe de altă parte, construcția cu nervuri teșite prezintă interes deosebit pentru practica industrială

The strains and tensile-stress intensity in the ring of the rib flanges are determined theoretically and experimentally. The calculated rotations are average rotations. Their values are at 6—23% (construction with unchamfered ribs) and 5—17% (construction with chamfered ribs), respectively, above those measured, consequently the calculus is on the safety side.
The rotations are experimentally determined by two procedures. The measurements were effected both at the level of chamfered and unchamfered ribs and also between them. The results lead to the conclusion that, on one hand, the calculation methods which were used enable a satisfactory evaluation of the strains and stresses in the rib flange joints and, on the other hand, the construction with chamfered ribs is of interest to the industrial application.

Предлагается теоретический и экспериментальный способ определения состояний деформаций и унитарных усилий в кольце фланцев с ребрами. Расчетные обороты — средние. Их значение на 6—23% (конструкции с нескошенными ребрами), соответственно 5—17% (конструкции со скошенными ребрами) выше экспериментальных величин, что придает расчету определенную надежность. Экспериментально обороты определяются двумя способами. Проведены измерения как на уровне ребер — нескошенных и скошенных —, так и между ребрами. Полученные результаты вели к выводу что, с одной стороны, используемые расчетные методы позволяют удовлетворительно оценивать нагрузки и деформации у стыка фланцев с ребрами, и, с другой стороны, конструкции со скошенными ребрами представляют особый интерес для промышленной практики.

Necesitatea asamblării demontabile cu flanșe a unor obiecte industriale de genul recipientelor sub presiune, rezultă din considerente legate de tehnologia de execuție, de condițiile de transport, de montaj și de întreținere.

Răspîndirea largă și importanța îmbinărilor cu flanșe în construcția utilajelor tehnologice a constituit și generează, încă, o tematică frecvent întîlnită în lucrările de cercetare științifică. Construcția și comportarea îmbinărilor cu flanșe condiționează, în măsură esențială, buna funcționare a recipientelor sub presiune. Se urmărește, în același timp, realizarea unor astfel de construcții eficiente din punct de vedere economic [1—4].

Existența mai multor metode pentru calculul flanșelor a îngreuiat elaborarea unor documentații tehnice cu caracter normativ (general acceptate la nivel internațional) și chiar organizarea unei producții de serie, pe bază de tipizate.

Dr. ing. RADU I. IATAN, prof. ing. MIHAIL RENERT, Institutul politehnic-București. Facultatea de mecanică.

Analizînd standardele și normativele de calcul românești și străine privind metodele de calcul pentru flanșe, se constată că, în totalitate, acestea sînt metode de verificare și nu de dimensionare propriu-zisă, cu atît mai puțin metode de optimizare. Ca urmare a acestui fapt, profiluri diferite de flanșe — de mase diferite — pot răspunde acelorași condiții, satisfăcînd totodată una sau alta dintre metode de calcul.

După cum se știe, îmbinarea cu flanșe este compusă din elemente constructive simple: inele, părți de racordare, șuruburi (prezoane), garnituri de etanșare. La prima vedere îmbinarea cu flanșe pare o construcție simplă, dar la o analiză mai atentă se dovedește foarte complexă. Studiul teoretic și experimental al îmbinărilor cu flanșe s-a dezvoltat, în esență, după două direcții principale:

— *Studiul capacității portante a flanșelor în domeniul elastic de solicitare axial-simetrică [5—19], ca exemplu, sau neaxial-simetrică [20—22] și în domeniul elasto-plastic de solicitare [23—27; 50], ca exemplu.* Se remarcă, din analiza surselor bibliografice

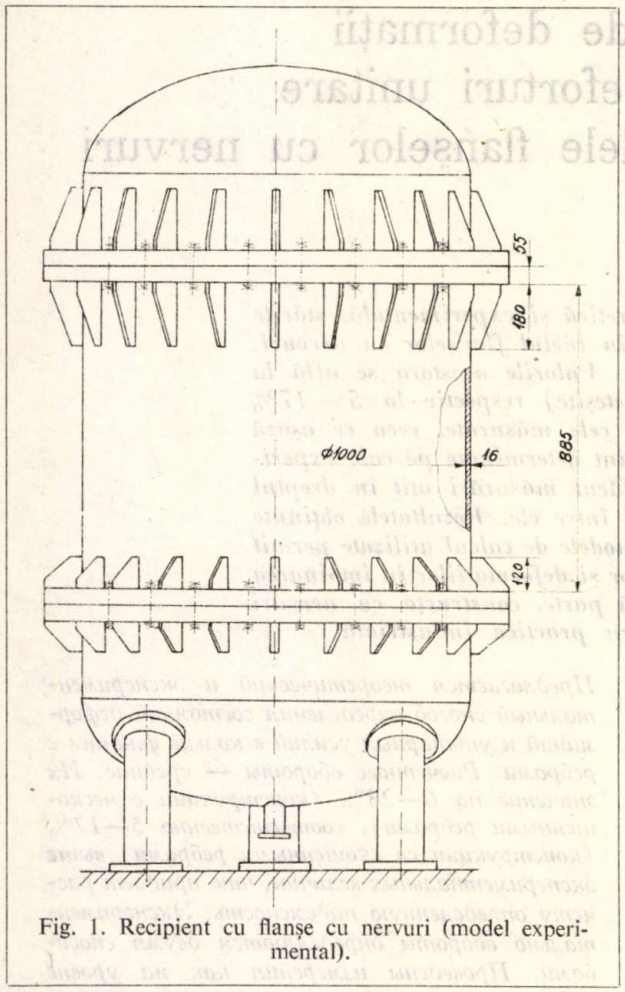


Fig. 1. Recipient cu flanșe cu nervuri (model experimental).

indicate, că o cercetare atentă a solicitării în domeniul elasto-plastic a materialului de construcție a flanșelor standardizate este realizată, în special, în R. F. a Germaniei și R. D. Germană.

Această situație justifică preocuparea cercetătorilor de a studia capacitatea portantă a unei construcții date. În cadrul calculelor ce se fac, chiar și în cazul menționat anterior, se are în vedere un coeficient de siguranță — raportat la limita de curgere a materialului metalic — cu valoarea 1,5 fapt, ce conduce la ideea că, în exploatare, este posibil să nu se atingă în nici-o zonă a construcției cu flanșă, considerată, intrarea în curgere a materialului metalic. În această situație, se introduce așa-numita *limită de deformare* [28], în locul limitei de curgere a materialului de construcție, stabilită pe epruvete, prin încercări experimentale. *Limita de deformare* se consideră acel efort unitar maxim, fictiv, care s-ar dezvolta la o comportare pur elastică a elementului de construcție, sub efectul unei încărcări de încovoiere, la care apar, însă, în realitate, deformații specifice remanente în zonele cele mai solicitate. În prezent se consideră (convențional) ca admisibile deformații specifice remanente locale de 0,2%, însă în unele cazuri se merge chiar pînă la 1% [24; 29].

— *Studiul etanșeității îmbinărilor cu flanșe și determinarea influenței diverșilor factori geometrici și funcționali asupra acesteia [30—36], ca exemplu.* În cercetările menționate se studiază tipurile de îmbinări cu flanșe cu cele mai bune proprietăți de etanșare și care, în plus, să fie simple și să coste cît mai puțin. Factorii care conduc la pierderea etanșeității sînt enumerați în lucrările [33; 37]. Printre acești factori, de o importanță majoră pentru asigurarea etanșeității îmbinării se reliefează rotația inelului flanșelor [38—40].

Construcții de flanșe cu nervuri

În cadrul catedrei de Utilaj tehnologic chimic din Institutul politehnic-București s-a început, cu ani în urmă, studiul teoretic și experimental al îmbinărilor cu flanșe cu nervuri, indicate a fi utilizate în locul flanșelor cu gît, a căror execuție ridică unele dificultăți. În urma cercetărilor teoretice și experimentale efectuate s-a ajuns la concluzia că nervurile trebuie teșite (fig. 1), avînd drept consecință avantajele menționate în lucrările [42, 51].

Încărcarea inelului flanșei

Forțele care solicită inelul flanșei (fig. 2), sub efectul presiunii interioare, se calculează cu relațiile

$$P_1 = k_1 r_{im}^2 p_c ;$$

$$P_2 = k_2 r_{im}^2 p_c ; \qquad (1)$$

$$P_3 = k_3 r_{im}^2 p_c ,$$

unde:

$$k_1 = \pi ;$$

$$k_2 = 2\pi \left(\beta_{eg}^2 - \beta_{ig}^2\right) mc_g ; \qquad (2)$$

$$k_3 = \pi \left[0{,}25 \left(\beta_{eg} + \beta_{ig}\right)^2 - 1\right].$$

Coeficientul de reducere a lățimii garniturii de etanșare, reflectînd deformarea ei la prestrîngere, respectiv în condiții de exploatare, se poate alege pentru suprafețe metalice netede ale inelelor flanșelor, cu contact pe toată lățimea garniturii, egal cu 0,5, iar pentru suprafețele metalice cu rizuri, cu contact pe toată lățimea garniturii, egal cu 0,25 [37]. Pe de altă parte, acest coeficient poate fi calculat cu formula

$$c_g = \frac{b}{r_{eg} - r_{ig}} , \qquad (3)$$

unde $b = 0{,}079\sqrt{b_0}$, cînd $b_0 > 0{,}0063$ [m] sau $b = b_0$, cînd $b_0 < 0{,}0063$ [m] [43]. Indicații similare sînt prezentate în [44].

Avînd în vedere faptul că în timpul exploatării — ca de altfel și la montaj, datorită rotirii inelului flanșei sub acțiunea sarcinilor exterioare și de legă-

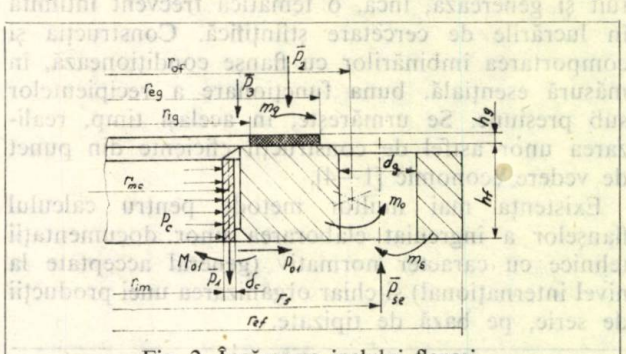


Fig. 2. Încărcarea inelului flanșei.

tură, garnitura de etanşare este deformată elastic, excentric faţă de circumferinţa fibrei sale neutre [37], se dezvoltă un moment încovoietor rezistent a cărui expresie este [41, 42, 51]:

$$m_g = \frac{E_g c_g^3 (r_{eg} - r_{ig})^3}{6 h_g} \vartheta_{fe}, \tag{4}$$

relaţie în care, spre deosebire de cea indicată în [45], s-a ţinut seamă de lăţimea efectivă a garniturii de etanşare.

Tot datorită aceleiaşi cauze — rotaţia inelului flanşei — se dezvoltă şi un moment încovoietor rezistent din partea şuruburilor ce tind a fi curbate, a cărui expresie este [51]:

$$m_s = \frac{n E_s d_s^4}{32 l_s r_s^*} k_\vartheta^{(s)} \vartheta_{fe}. \tag{5}$$

Pentru calculele practice se va considera $l_s = 2 h_f + h_g$. În relaţia (5) s-a introdus un coeficient de corecţie $k_\vartheta^{(s)}$, ţinîndu-se seamă de deformaţiile elastice ce au loc la contactul dintre piuliţă şi inelul flanşei, respectiv capul şurubului şi inelul flanşei. Valoarea sa este subunitară [46].

Pentru deducerea expresiei rotaţiei inelului flanşei se determină mai întîi expresia momentului încovoietor echivalent, raportîndu-se toate momentele încovoietoare la axa neutră a inelului. Rezultă:

$$m_{0e} = k_{m1} \vartheta_{fe} + k_{m2} M_{01}^{(e)} + k_{m3} P_{01}^{(e)} + k_{m4} r_{im}^2 p_e, \tag{6}$$

în care mărimile k_{m1}, k_{m2}, k_{m3}, k_{m4} au expresiile indicate în [51]. În aceste relaţii, forţele din şuruburi au fost considerate ca acţionînd pe o circumferinţă de rază r_s^* ($r_s < r_s^* < r_{ef}$), ce poate fi calculată ţinînd seama de prezenţa găurilor pentru şuruburi (prezoane).

Rotaţia inelului flanşei

Pentru calculul rotaţiei inelului flanşei sub acţiunea sarcinilor exterioare şi a sarcinilor de legătură se poate folosi expresia [51]:

$$\vartheta_{fe} = \frac{6 m_{0e} r_{0f}}{E_f h_f^3} \cdot \frac{\beta_f + 1}{\beta_f + 1} \tag{7}$$

sau, ţinînd seama de (6),

$$\vartheta_{fe} = k_{m2}^* M_{01}^{(e)} + k_{m3}^* P_{01}^{(e)} + k_{m4}^* r_{im}^2 p_e, \tag{8}$$

expresiile mărimilor k_{m2}^*, k_{m3}^*, k_{m4}^*, fiind indicate în [51]. Modalitatea de determinare a eforturilor şi a momentelor încovoietoare de legătură este indicată în [51] pentru nervurile neteşite şi pentru nervurile teşite. În această situaţie, zona cu nervuri a fost considerată ca un corp cu „ortotropie constructivă".

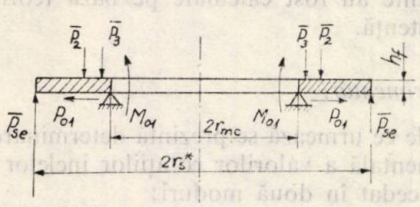


Fig. 3. Calculul momentului încovoietor $\mathfrak{M}$

Eforturi unitare în inelul flanşei

Pentru deducerea expresiilor eforturilor unitare în inelul flanşei se utilizează figura 3, calculîndu-se, mai întîi, momentul încovoietor care acţionează pe reazemul figurat. Se obţine:

$$\mathfrak{M} = M_{01} - 0{,}5\, h_f P_{01} + 0{,}5\, \bar{P}_2 [2 r_{eg} - c_g (r_{eg} - r_{ig}) - 2 r_{mc}] + 0{,}25\, \bar{P}_3 [2 r_{eg} - c_g (r_{eg} - r_{ig}) + 2 r_{im} - 4 r_{mc}] - \bar{P}_{se} (r_s^* - r_{mc}), \tag{9}$$

Încărcarea se consideră axial-simetrică astfel încît sub acţiunea momentului încovoietor $\mathfrak{M}$, în inelul flanşei apar momentele încovoietoare radiale şi inelare ale căror expresii se prezintă sub forma [47]:

$$\mathfrak{M}_{rf} = \frac{\mathfrak{M}}{1 - \bar{\beta}_f^2} \left(1 - \frac{\bar{\beta}_f^2}{\rho^2} \right);$$
$$\mathfrak{M}_{\omega f} = \frac{\mathfrak{M}}{1 - \bar{\beta}_f^2} \left(1 + \frac{\bar{\beta}_f^2}{2} \right), \tag{10}$$

unde:

$$\bar{\beta}_f = \frac{4 \beta_s^*}{3 + \beta_c}; \quad \rho = \frac{r}{r_{mc}}; \quad \beta_s^* = \frac{r_s^*}{r_{mc}}. \tag{11}$$

Analizînd variaţia momentului încovoietor radial şi a celui inelar se remarcă:

la $r = r_{mc}$;

$$\mathfrak{M}_{rf} = -\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_{rf\,max};$$
$$\mathfrak{M}_{\omega f} = -1{,}67\, \mathfrak{M} = \mathfrak{M}_{\omega f\,max}; \tag{12}$$

la $r = r_s^*$;

$$\mathfrak{M}_{rf} = 0;$$
$$\mathfrak{M}_{\omega f} = -0{,}67\, \mathfrak{M}.$$

După cum se poate observa, încărcarea maximă se găseşte pe secţiunea inelară caracterizată prin raza r_{mc}, iar aici fibrele cele mai solicitate se găsesc la $\pm 0{,}5\, h_f$. Rezultă:

$$\sigma_{rf\,max}^{(\mathfrak{M})} = \pm \frac{6}{h_f^2} \mathfrak{M};$$
$$\sigma_{\omega f\,max}^{(\mathfrak{M})} = \pm \frac{10}{h_f^2} \mathfrak{M}. \tag{13}$$

Pentru determinarea solicitării generale a inelului flanşei trebuie să se aibă în vedere şi efectul presiunii de regim, p_c, acţionînd aici radial, care conduce la [48]:

$$\sigma_{rf}^{(p_c)} = -p_c \frac{(r_{ef}/r_{mc})^2 - 1}{(r_{ef}/r_{im})^2 - 1};$$
$$\sigma_{\omega f}^{(p_c)} = p_c \frac{(r_{ef}/r_{mc})^2 + 1}{(r_{ef}/r_{im})^2 - 1}; \tag{14}$$
$$\sigma_{zf}^{(p_c)} = p_c \frac{1}{(r_{ef}/r_{im})^2 - 1}$$

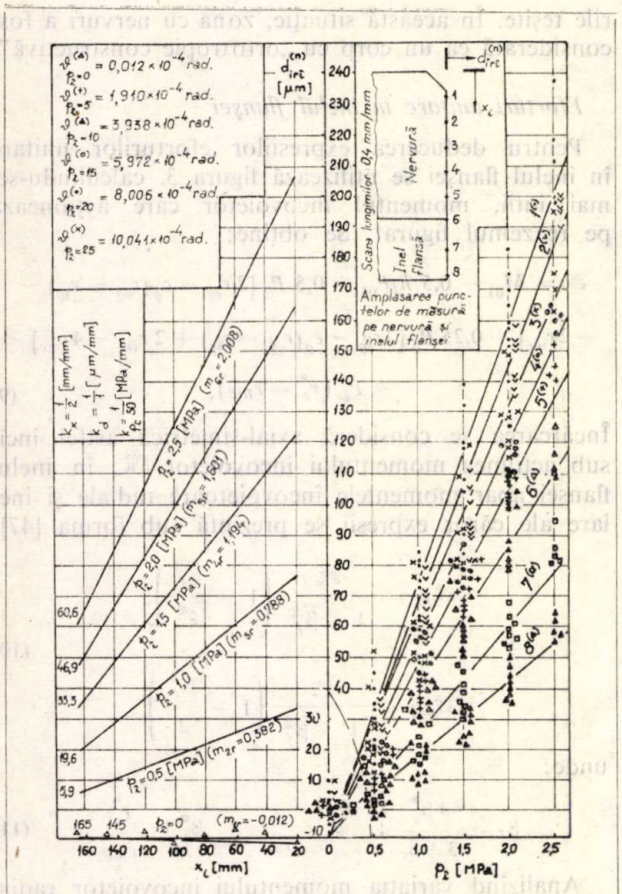


Fig. 4. Rotațiile laturii verticale a nervurilor scurte netezite.

Eforturile unitare totale maxime se vor calcula cu relațiile:

$$\sigma_{rf}^{(tot)} = \sigma_{rf\max}^{(\mathfrak{M})} + \sigma_{rf}^{(p_c)};$$

$$\sigma_{\omega f}^{(tot)} = \sigma_{\omega f\max}^{(\mathfrak{M})} + \sigma_{\omega f}^{(p_c)}; \qquad (15)$$

$$\sigma_{zf}^{(tot)} = \sigma_{zf}^{(p_c)}.$$

Efortul unitar echivalent poate fi calculat cu ajutorul teoriei a III-a sau a teoriei a IV-a de rezistență. Geometria inelului flanșei este acceptabilă din punct de vedere tehnic atunci cînd efortul unitar echivalent este mai mic (valoric), decît rezistența admisibilă a materialului de construcție. Așa cum se constată, în situațiile practice, în general, eforturile unitare echivalente în inelul flanșei sînt cu mult mai mici decît rezistența admisibilă a materialului de construcție, întrucît se are în vedere și rotația inelului flanșei, care are un efect deosebit de important asupra etanșeității realizate.

Exemplificare

Pentru fixarea ideilor, în cele ce urmează se consideră un recipient sub presiune (fig. 1) care are următoarele caracteristici geometrice și funcționale: $r_{im} = 500$ [mm]; $\delta_c = 16$ [mm]; $h_f = 55$ [mm]; $r_{ig} = 521{,}5$ [mm]; $r_{eg} = 551{,}5$ [mm]; garnitura de etanșare este executată din cligherit IT 400 cu $E_g = 3\,000$ [MPa]; $r_s = 575$ [mm]; $r_{ef} = 612{,}5$ [mm]; $n = 40$ bucăți; $t_r = 20°C$; $p_c = 2{,}5$ [MPa]; $E_c = 2{,}1 \times 10^5$ [MPa]; $h_g = 2$ [mm]; $r_g = 17{,}5$ [mm]; inelul flanșei este executat din OLC 25, îmbunătățit STAS 880–80, pentru care $\tau_{af} = 110$ [MPa]. Pe recipient sînt prevăzute nervuri cu lungimea de 120 mm (scurte) respectiv 180 mm (lungi).

Utilizînd metodele de calcul indicate în [41; 42] se obțin următoarele valori pentru eforturile și momentele încovoietoare de legătură:

– nervuri netezite

scurte: $P_{01} = 46\,386{,}5$ [N/m]; $M_{01} = 53\,462{,}727$ [Nm/m];

lungi: $P_{01} = 55\,606{,}7$ [N/m]; $M_{01} = 41\,258{,}715$ [Nm/m].

– nervuri teșite

scurte: $P_{01} = 72\,300$ [N/m]; $M_{01} = 62\,449$ [Nm/m];

lungi: $P_{01} = -295\,300$ [N/m]; $M_{01} = 68\,589$ [Nm/m].

a. *Rotații*

Cu încărcările indicate anterior se obțin următoarele valori pentru rotațiile inelelor flanșelor:

– nervuri netezite

scurte: $\vartheta_f^{(e)} = 1\,082{,}3993 \times 10^{-6}$ [radiani];

lungi: $\vartheta_f^{(e)} = 2\,821{,}7472 \times 10^{-6}$ [radiani].

– nervuri teșite

scurte: $\vartheta_f^{(e)} = 249{,}0513 \times 10^{-6}$ [radiani];

lungi: $\vartheta_f^{(e)} = 2\,117{,}558 \times 10^{-6}$ [radiani].

b. *Eforturi unitare*

– nervuri netezite

scurte: $\mathfrak{M} = -9\,932{,}665$[Nm/m]; $\sigma_{fs}^{(ech)} = 26{,}3$ [MPa]; $\sigma_{fj}^{(ech)} = 21{,}4$ [MPa];

lungi: $\mathfrak{M} = -22\,390{,}233$ [Nm/m]; $\sigma_{fs}^{(ech)} = 60{,}6$ [MPa]; $\sigma_{fj}^{(ech)} = 70{,}5$ [MPa].

– nervuri teșite

scurte: $\mathfrak{M} = -1\,659{,}014$ [Nm/m]; $\sigma_{fs}^{(ech)} = 11{,}6$ [MPa]; $\sigma_{fj}^{(ech)} = 15{,}2$ [MPa];

lungi: $\mathfrak{M} = 14\,755{,}736$ [Nm/m]; $\sigma_{fs}^{(ech)} = 49{,}0$ [MPa]; $\sigma_{fj}^{(ech)} = 39{,}3$ [MPa].

Toate eforturile unitare, așa cum se poate ușor constata, sînt simțitor mai mici decît rezistența admisibilă a materialului de construcție al inelelor flanșelor. Se menționează, totodată, că eforturile unitare echivalente au fost calculate pe baza teoriei a IV-a de rezistență.

Experimentări

În cele ce urmează se prezintă determinarea pe cale experimentală a valorilor ro ațiilor inelelor flanșelor. S-a procedat în două moduri:

a) măsurarea deplasărilor punctelor 1–8 de pe latura verticală a nervurilor netezite (fig. 4) și a de-

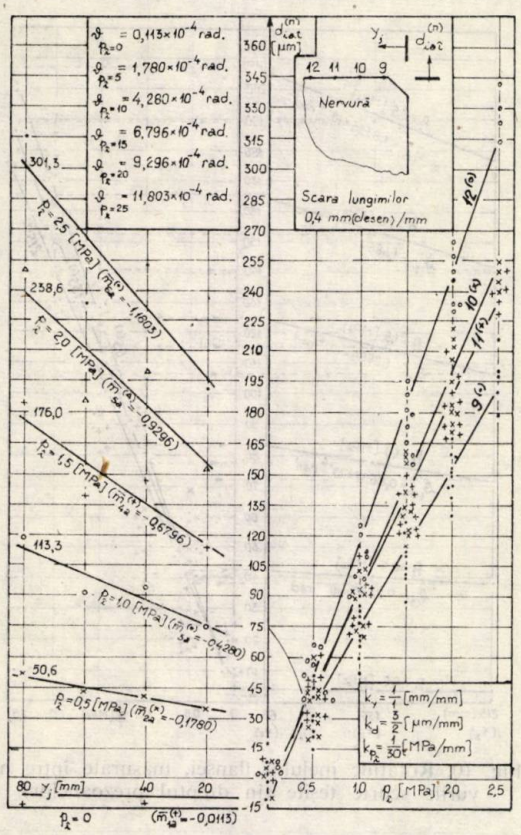


Fig. 5. Rotațiile laturii orizontale a nervurilor scurte netești.

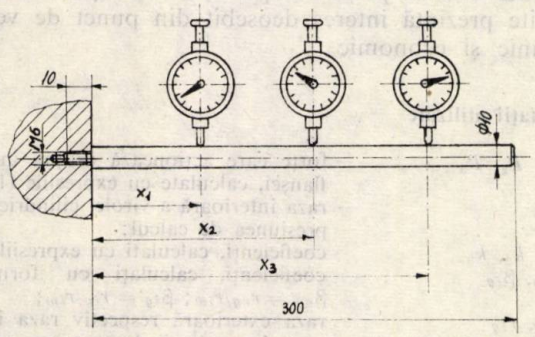


Fig. 6. Poziția comparatoarelor pe tija filetată, fixată în inelul flanșei (x_1, x_2, x_3 sînt distanțele indicate în partea stîngă a figurilor 7—10).

plasărilor punctelor 9—12 de pe latura orizontală a acestora (fig. 5);

b) măsurarea deplasărilor punctelor de pe tijele filetate înșurubate în inelele flanșelor.

Pentru flanșele cu nervuri netești s-au folosit ambele procedee, menționate, iar pentru cele cu nervuri tești, numai procedeul b). Se menționează, de asemenea, că măsurările respective s-au făcut numai pentru nervurile scurte, cu lungimea de 120 mm.

Valorile deplasărilor au fost măsurate cu ajutorul unor comparatoare cu precizia de 0,01μm, montate corespunzător. Măsurările au fost făcute pentru valori ale presiunii de încercare, p_i, cuprinse între 0 și 2,5 [MPa], în cinci trepte, atît la ridicarea presiunii, cît și la coborîrea acesteia. Variația deplasărilor cu presiunea fiind considerată liniară, pentru determinarea dreptelor corespunzătoare s-a utilizat metoda celor mai mici pătrate [49]. Valorile rotațiilor, pentru fiecare treaptă a presiunii de încercare, se obțin prin raportarea diferenței deplasărilor punctelor 1 și 8, respectiv 9 și 12, la distanța dintre ele. Aceste valori ale rotațiilor, exprimate în radiani, sînt indicate în partea stîngă a figurilor 4 și 5. Reprezentările menționate pot fi realizate și pentru cazul în care se neglijează valorile deplasărilor măsurate la coborîrea la zero a presiunii de încercare. Diferențele obținute, în cele două situații, sînt nesemnificative.

Procedînd la măsurarea rotațiilor inelelor flanșelor cu ajutorul tijelor filetate (fig. 6), în cazul nervurilor netești, se obțin rezultatele indicate în figura 7 (pentru măsurări în dreptul unei nervuri) și în figura 8 (pentru măsurări în dreptul prezoanelor).

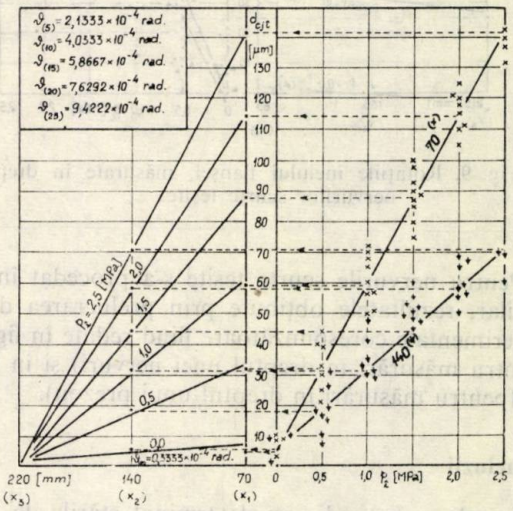


Fig. 7. Rotațiile inelului flanșei, măsurate în dreptul nervurilor scurte netești.

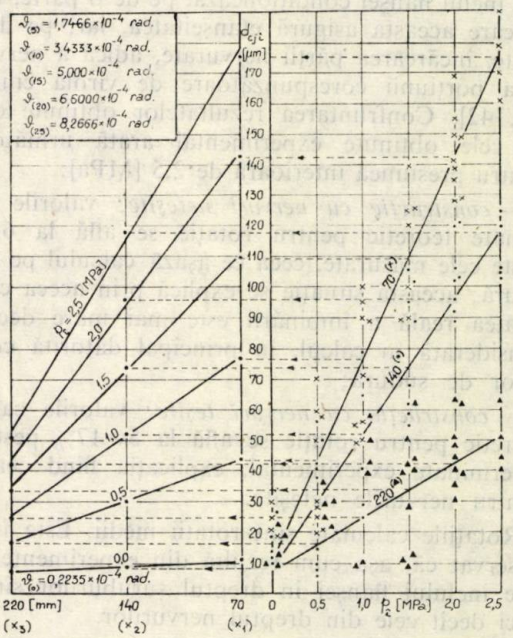


Fig. 8. Rotațiile inelului flanșei, măsurate între nervurile scurte netești (în dreptul prezoanelor).

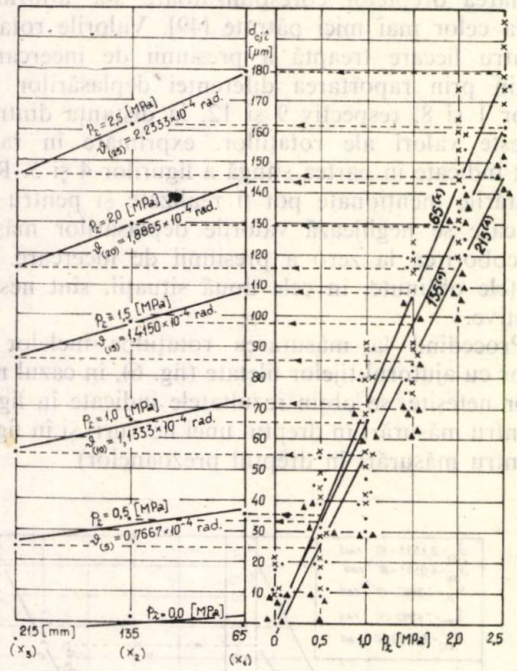


Fig. 9. Rotaţiile inelului flanşei, măsurate în dreptul nervurilor scurte teşite.

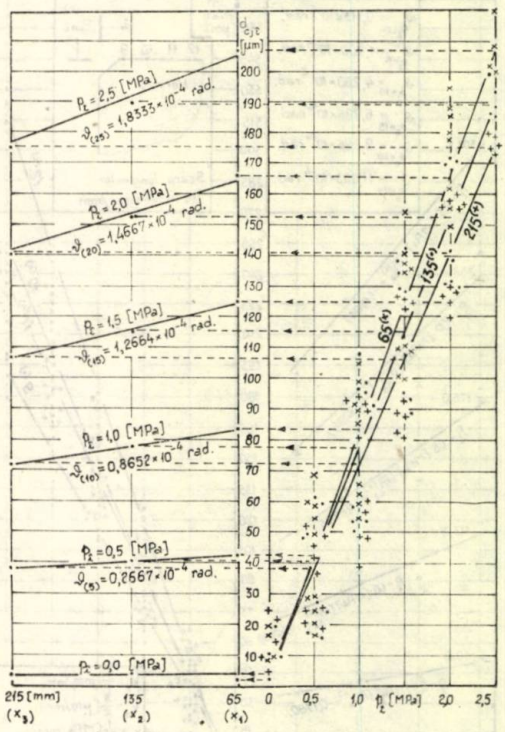


Fig. 10. Rotaţiile inelului flanşei, măsurate între nervurile scurte teşite (în dreptul prezoanelor).

Pentru nervurile scurte teşite s-a procedat în mod similar, rezultatele obţinute prin prelucrarea datelor experimentale corespunzătoare fiind redate în figura 9 (pentru măsurări în dreptul unei nervuri) şi în figura 10 (pentru măsurări în dreptul unui prezon).

Concluzii

În cele ce preced s-au determinat stările de deformaţii şi de eforturi unitare în inelul flanşei, pe cale teoretică. Stările de deformaţii şi de eforturi unitare din inelul flanşei condiţionează, pe de o parte, modul în care aceasta asigură etanşeitatea, iar, pe de altă parte, încărcarea părţii nervurate, adică a nervurilor şi a porţiunii corespunzătoare de virolă cilindrică [41, 42]. Confruntarea rezultatelor obţinute teoretic cu cele obţinute experimental arată următoarele, pentru presiunea interioară de 2,5 [MPa]:

— *construcţie cu nervuri neteşite:* valorile determinate teoretic pentru rotaţie se află la 6—23% peste cele măsurate, ceea ce aşază calculul pe partea sigură; această situaţie se explică prin aceea că rigiditatea reală a îmbinării este mai mare decît cea considerată în calcul, în principal datorită cordoanelor de sudură;

— *construcţie cu nervuri teşite:* valorile calculate teoretic pentru rotaţie se află la 5—17% peste cele determinate experimental, explicaţia fiind cea dată pentru nervurile neteşite.

Rotaţiile calculate sînt rotaţii medii. Este însă de observat că, aşa cum rezultă din experimente, rotaţiile inelului flanşei în dreptul şuruburilor sînt mai mici decît cele din dreptul nervurilor.

Studiul de faţă, ca şi rezultatele prezentate anterior [41, 42], duc la concluzia că, pe de o parte, metodele de calcul utilizate permit o apreciere satisfăcătoare a solicitărilor şi deformaţiilor în îmbinarea cu flanşe cu nervuri, iar, pe de altă parte, construcţia cu nervuri teşite prezintă interes deosebit din punct de vedere tehnic şi economic.

Notaţii utilizate

P_1, P_2, P_3 — forţe care acţionează asupra inelului flanşei, calculate cu expresiile (1);

r_{im} — raza interioară a virolei cilindrice;

p_c — presiunea de calcul;

k_1, k_2, k_3 — coeficienţi, calculati cu expresiile (2);

β_{eg}, β_{ig} — coeficienţi, calculaţi cu formulele $\beta_{eg} = r_{eg}/r_{im}$; $\beta_{ig} = r_{ig}/r_{im}$;

r_{eg}, r_{ig} — raza exterioară respectiv raza interioară a garniturii de etanşare;

m — coeficient de multiplicare a presiunii de calcul [43, 44];

c_g — coeficient de reducere a lăţimii garniturii de etanşare;

E_g — modulul de elasticitate longitudinală a materialului garniturii de etanşare;

h_g — grosimea garniturii de etanşare;

$b_0 = r_{eg} - r_{ig}$ — lăţimea de referinţă a garniturii de etanşare [43, 44];

$\vartheta_f^{(e)}$ — rotaţia inelului flanşei, în exploatare;

n — numărul de nervuri şi de prezoane (şuruburi);

E_s — modulul de elasticitate longitudinală a materialului prezoanelor (şuruburilor);

d_s — diametrul interior al filetului prezoanelor (şuruburilor);

l_s — lungimea prezoanelor (şuruburilor);

r_s^* — rază de calcul, a cărei expresie este

$$r_s^* = \frac{1 - (n/8)\,(r_g/r_{ef})^2}{1 + (n/8)\,(r_g/r_{ef})^2}\, r_{ef}; \quad (16)$$

r_g — raza găurilor pentru prezoane (şuruburi);

r_{ef} — raza exterioară a inelului flanşei;

$k_{\Psi}^{(s)}$ — coeficient de corecţie;

P_{01}, M_{01} — efort tăietor şi moment încovoietor de legătură;

m_{0e} — moment încovoietor echivalent, uniform repartizat pe circumferinţa de rază r_{0f};

$r_{0f} = 0{,}5(r_{im} + r_{ef})$ — raza fibrei neutre a inelului flanşei;

r_{im} — raza interioară a virolei cilindrice;

$\beta_f = r_{ef}/r_{im}$ — coeficient de lăţime a inelului flanşei;

$\beta_c = r_{em}/r_{im}$ — coeficient de grosime a virolei cilindrice;

$r_{em} = r_{im} + \delta_c$ — raza exterioară a virolei cilindrice;

E_f — modulul de elasticitate longitudinală a materialului inelului flanşei;

h_f — grosimea inelului flanşei;

$\bar{P}_1$, $\bar{P}_2$, $\bar{P}_3$, $\bar{P}_{se}$ — eforturi axiale calculate cu relaţiile

$$\bar{P}_1 = P_1/(2\pi r_{mc});$$

$$\bar{P}_2 = P_2/(2\pi r_{mg});$$

$$\bar{P}_3 = P_3/(2\pi r_3);$$

$$\bar{P}_{se} = P_{se}/\left(2\pi r_s^*\right);$$

$r_{mc} = r_{im} + 0{,}5\ \delta_c$ — raza suprafeţei mediane a virolei cilindrice;

$r_{mg} = 0{,}5(r_{eg} + r_{ig})$ — raza medie a garniturii de etanşare;

$r_3 = 0{,}5(r_{im} + r_{mg})$ — rază de calcul;

r_s — raza circumferinţei centrelor găurilor pentru şuruburi (prezoane);

δ_c — grosimea virolei cilindrice, egală, în cazul recipientului experimental, cu cea a nervurilor;

$\mathfrak{M}$ — moment încovoietor care acţionează asupra inelului flanşei, calculat cu expresia (9);

$\mathfrak{M}_{rf}$, $\mathfrak{M}_{\omega f}$ — momente încovoietoare radiale şi inelare, care acţionează asupra inelului flanşei;

$\sigma_{rf}^{(p_c)}$, $\sigma_{\omega f}^{(p_c)}$, $\sigma_{zf}^{(p_c)}$ — eforturi unitare radiale, inelare şi axiale dezvoltate în inelul flanşei datorită presiunii interioare p_c;

$\sigma_{rf}^{(tot)}$, $\sigma_{\omega f}^{(tot)}$, $\sigma_{zf}^{(tot)}$ — eforturi unitare radiale, inelare şi axiale, totale, dezvoltate în inelul flanşei;

$d_{iri}^{(n)}$ — deplasări radiale ale punctelor i ($i = 1 \ldots 8$) de pe nervură, corespunzătoare treptelor presiunii de încercare p_i;

$m_{(1\ldots6)r}$ — pantele dreptelor $d_{iri}^{(n)}(x_i)$, prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate — figura 4;

k_x — scara lungimilor x_i ($i = 1-8$) măsurate pe latura verticală a nervurilor neteşite — figura 4;

k_d — scara deplasărilor radiale (fig. 4) şi axiale (fig. 5), măsurate pe latura verticală respectiv latura orizontală a nervurilor neteşite;

k_{p_i} — scara presiunilor de încercare;

$d_{iai}^{(n)}$ — deplasări axiale ale punctelor i ($i = 9 \ldots 12$) de pe nervură (fig. 5), corespunzătoare treptelor presiunii de încercare p_i;

$m_{(1\ldots6)a}$ — pantele dreptelor $d_{iai}^{(n)}(y_i)$, prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate — figura 5;

k_y — scara lungimilor y_i ($i = 9 \ldots 12$) măsurate pe latura orizontală a nervurilor neteşite — figura 5;

d_{cj_i} — deplasări măsurate în dreptul comparatoarelor j($j = 1, 2, 3$), pe lungimea tijelor fixate în inelele flanşelor, corespunzătoare treptelor presiunii de încercare.

Bibliografie

1. RENERT, M., POPA, A., B.I.T.-I.S.C.I.R., nr. 2, 1972, p. 116.
2. RAHMILEVICI, Z. R., ZUSMANOVSKAIA, I. S., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 12, 1967, p. 16.
3. KRECKEL, K., Konstruktion, nr. 12, 1961, p. 467.
4. RENERT, M., POPA, A., Probleme de proiectare a îmbinărilor cu flanşe (comunicare). Inst. de petrol-Ploieşti, 8—9 oct. 1971.
5. MEYER, R., Machine Design, **28**, nr. 22, 1956, p. 109.
6. REIDERMAN, I. IU., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 9, 1965, p. 8.
7. VOCKE, W., Maschinenbautechnik, **6**, nr. 4, 1957, p. 196.
8. BOIARŞINOV, S. V., Osnovî stroitelinoi mehaniki maşin, Maşinostroenie Moskva, 1973.
9. KAT, M. A., Teoriia uprugosti, Moskva, 1956.
10. HAENLE, S., Forsch.-Ing.-wes., nr. **23**, 1957, p. 113.
11. BOON, E. F., LOK H. H., Energie, nr. 12, 1960, p. 527.
12. JINESCU, V. V., PĂUNESCU, M., Rev. chimie, **26**, nr. 7, 1975, p. 582.
13. PAVEL, A., Construcţia de maşini, **17**, nr. 4, 1965, p. 203.
14. PAVEL, A., Metalurgia şi construcţia de maşini, **14**, nr. 12, 1962, p. 1106.
15. BEJAT, I., Construcţia de maşini, **24**, nr. 11, 1972, p. 645.
16. DIETMANN, H., FRIEDRICH W., Konstruktion, **24**, nr. 2, 1972. p. 44,
17. PARASCHIVESCU, M., Journal for Pressure Vessel Technology, febr. 1970, p. 1.
18. POSEA, M., S.C.M.A., **34**, nr. 1, 1975, p. 77.
19. POSEA, M., S.C.M.A., **31**, nr. 5, 1972, p. 1155.
20. KLACIKIN, L. N., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 4, 1971, p. 5.
21. KARASEV, P. L., Himiceskoe maşinostroenie, nr. 3, 1961, p. 24.
22. WINTER, R., Maschinenbautechnik, **12**, nr. 4, 1963, p. 197.
23. LÄSSIG, G., Maschinenbautechnik, **13**, nr. 8, 1964, p. 405.
24. LÄSSIG, G., Maschinenbautechnik, **13**, nr. 10, 1964, p. 519.
25. KOPP, L., Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, **9**, nr. 5/6, 1965. p. 563.
26. BÜHNER, H., Mitteilungen, **45**, nr. 8, 1966, p. 452.
27. BÜHNER, H., Chemie Ing. Techn., **45**, nr. 11, 1973, p. 811.
28. SCHWEIGERER, S., Materialprüfung, **3**, nr. 5, 1961, p. 171.
29. RENERT, M., Revista de chimie, **29**, 1978, nr. 1, p. 85.
30. FERNLUND, L., Konstruktion, **22**, nr. 6, 1970, p. 218.
31. PERŢEV, P. L., LUKAŞEVICI, P. L., Vestnik maşinostroeniia, nr. 10, 1969, p. 13.
32. WEBER, H., Konstruktion, **23**, nr. 4, 1971, p. 134.
33. LOK, H. H., Wissenschaftliche Zeitschrift der Technische Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, **9**, nr. 5/6, 1965, p. 553.
34. STAHL, G., Konstruktion, **22**, nr. 4, 1970 p. 145.
35. KARASEV P. L., ROTNIŢKAIA, G. L., Himiceskoe maşinostroenie nr. 1, 1964, p. 21.
36. MECK, R. H., Journal of Engineering for Industry, febr. 1969. p. 290.
37. PAVEL, A., Buletinul I.P.G.G., 1964, p. 135.
38. RENERT, M., Metalurgia şi construcţia de maşini, **8**, nr. 11, 1956, p. 10.
39. RENERT, M., TĂNASE, G., Buletinul Inst. politehnic-Bucureşti, **19**, nr. 3/4, 1957, p. 357.
40. RENERT, M., BLUMENFELD, M., Buletinul Inst. politehnic-Bucureşti, **22**, nr. 3, 1960, p. 73.
41. IATAN, I. R., RENERT, M., Buletinul Inst. politehnic-Bucureşti, nr. 2, 1978, p. 157.
42. IATAN, I. R., RENERT, M., BOTEA, N., Rev. Chimie, **29**, nr. 7, 1978, p. 675.
43. * * * M.A.T.M.C.G.F.F.-I.S.C.I.R. Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune, C4-78 Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
44. * * * A.S.M.E. Boiler and Pressure Vessel Code, An American National Standard, Section **VIII**, Rules for Construction of Pressure Vessels. Division 1, 1974.
45. SCHMÜCKING, R., Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guericke, Magdeburg, **14**, nr. 8, 1970, p. 967.
46. KULAKOV, M. V., Vestnik maşinostroeniia, **54**, nr. 5, 1975, p. 24
47. BUZDUGAN, GH., ş.a., Manualul inginerului mecanic, **2**, Ed. tehnică Bucureşti, 1973.
48. RENERT, M., Calculul şi construcţia utilajului chimic, **1**, Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1971.
49. GOLDEN, T. J., Fortran IV. Programming and Computing Prentice Hall, Inc., New York, 1965.
50. ZAHAROV, A. A., Rascet flanţevîh soedinenii truboprovodov i ţilindriceskih sosudov, Maşghiz, 1958.
51. IATAN, I. R., Cercetări teoretice şi experimentale privind construcţile cu flanşe cu nervuri. Teză de doctorat, Institutul politehnic — Bucureşti, 1979.

Intrat în redacţie: 16. VII. 1980

* * *

cronică

În zilele de 13 și 14 martie a. c., în cadrul ediției a doua a Festivalului Național „Cîntarea României", a avut loc „Simpozionul de creație tehnico-științifică în ramura chimiei", organizat de Ministerul Industriei Chimice, Uniunea Sindicatelor din industria chimică și prelucrarea țițeiului și Secția de chimie din Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor.

La acest simpozion, organizat după încheierea fazelor premergătoare, de masă, și județene, în cadrul cărora au avut loc manifestări tehnico-științifice, consfătuiri și dezbateri pe tematica lansată la inițierea acestei activități pe ramura chimiei, au participat, pe lîngă specialiști ai unităților de producție și cadre din învățămîntul superior, cadre din institutele de cercetare, de proiectare etc.

Lucrările prezentate în cadrul simpozionului, axate pe tematica stabilită, au relevat preocupări legate de:

— îmbunătățiri aduse tehnologiilor de fabricație;

— valorificarea superioară a materiilor prime și a materialelor;

— valorificarea unor subproduse și deșeuri;

— măsuri de reducere a consumurilor specifice de materii prime, materiale, combustibili și energie;

— realizări de produse noi;

— măsuri de îmbunătățire a calității produselor;

— obținerea de noi surse de energie etc.

Simpozionul, organizat pe două secțiuni: „Rezultate obținute în cercetare" și „Progrese tehnice, îmbunătățiri de tehnologii, valorificări de subproduse și îmbunătățirea calității", a fost deschis de ing. Mihai Munteanu, președintele Uniunii sindicatelor din industria chimică și prelucrarea țițeiului, care în cuvîntarea expusă a insistat asupra importanței inițierii acestei acțiuni în domeniul chimiei, pentru introducerea și asimilarea progresului tehnic.

În expunerea tovarășului ing. Iustin Rogoz, adjunct al ministrului industriei chimice, au fost trecute în revistă realizările noi obținute atît de cercetători și proiectanți, cît și de specialiștii din unitățile chimice, precum și sarcinile deosebite ce stau în fața chimiștilor în cincinalul 1981—1985. De asemenea, au fost precizate unele măsuri privind activitatea de viitor și desfășurarea în continuare a acțiunilor inițiate în cadrul acestui festival.

Referatul Direcției Tehnice din MICh a evidențiat rezultatele tehnice și economice obținute în perioada 1978—1980 și caracterul creator, operativ al muncii depuse.

La simpozion au fost prezentate lucrări pe teme de importanță tehnică și economică deosebită, și care au suscitat discuții ample și un util schimb de păreri între specialiști, și anume:

— Posibilități de valorificare superioară a gudroanelor de cocserii în industria chimică (Carmen Atanasiu-Meves și R. Avram).

— Stadiul actual și perspectivele fabricației pastei de PVC (V. Butucea, A. Pană, A. Sîrbu).

— Rezultatele înregistrate în studierea obținerii unor produse noi, ca: fluozirconat de potasiu (Elena Cățoiu și I. Tincu), catalizatori pentru amoniac (S. Blejoi), perclusona (P. Pănculescu și Mihaela Ungureanu), aditivi cu indici calitativi superiori (I. Ipsilanti) trioxidul de wolfram și oxidul de cobalt (I. Oproiu), agenți de lucru pentru uz galvanotehnic (P. Pănculescu), înălbitor optic bistriazinil-aminostilbenic în soluții (I. Prejmereanu, C. V. Culic și C. Stoenescu), pigmentul roșu de molibden (N. Orban).

— Stratificate din rășini poliesterice nesaturate rezistente la acțiunea agenților chimici (Petronela Ciora).

— Îngrășămintele cu microelemente (C. Preda).

Dintre lucrările referitoare la îmbunătățiri de tehnologii și valorificări de subproduse s-au remarcat:

— „Procedeu pentru valorificarea cordului gumat nevulcanizat" (Adriana Ganga), „Posibilități de redresare în procesul de fermentație a eritromicinei în cazul infectării cu diferite organisme" (Georgeta Alupei și colectivul), „Îmbunătățirea tehnologiei de fabricație a detergenților și agenților de suprafață în scopul reducerii consumului de energie" (Maria Rugină și Adriana Venczel), „Absorbția avansată a oxizilor de azot reziduali la fabricarea acidului azotic" (St. Farfara); „Procedeu de obținere a ampicilinei trihidrat prin valorificarea unui deșeu de fabricație" (Minodora Cojocaru și Rada Dănet); „Îmbunătățiri aduse în procesul de fabricație a acidului sulfuric din sulf" (G. Mărculescu, Coca Cristache și Rodica Bîrzu); „Procedeu de placare cu sticlă a conductelor" (M. Moțoc) ș. a.

Interesante discuții au avut loc pe marginea referatelor ce prezintă perfecționări și realizări de utilaje noi, și anume: „Aparat electric pentru controlul rotirii benzilor transportoare" (I. Semeș și D. Baro); „Optimizarea încălzirii aparaturii de automatizare de cîmp" (H. M. Moțit); „Debitmetru pentru canale deschise "(M. Manu); „Dispozitive de supraveghere a funcționării instalațiilor de presurizare" (I. Stoica).

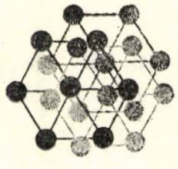
Alte lucrări s-au referit la combaterea coroziunii, purificarea apelor reziduale, valorificarea diverselor deșeuri, catalizatori, probleme de analiza valorii și altele.

De menționat că, deși restrîns, numărul de comunicări a cuprins o arie largă de probleme legate de rezultatele obținute în cercetare, proiectare și unitățile de producție.

În încheierea simpozionului, pentru lucrările și rezultatele obținute au fost înmînate participanților diplome și ininsigne.

Cel de-al doilea simpozion al ramurii chimiei, organizate în acest an, a marcat aportul sporit depus de cercetătorii, proiectanții și specialiștii din unitățile de producție, din industria chimică pe linia introducerii progresului tehnic.

A. CONSTANTINESCU



noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe în industria de prelucrare a țițeiului

Capacitatea totală de prelucrare a rafinăriilor din țările nesocialiste a crescut în anul 1979 cu 54 mil. t față de anul 1978 în timp ce consumul de produse rezultate din rafinării a crescut în același interval numai cu 6 mil. t. În aceste condiții, decalajul dintre capacitățile de prelucrare a acestor țări care a atins în anul 1979 3 272 mil. t., în timp ce consumul a atins numai 2 486,4 mil. t., se menține foarte mare.

În S.U.A., indicele de utilizare al capacității rafinăriilor a scăzut continuu în ultimii ani de la 86% în anul 1977 la 85% în 1978 și, respectiv la 82% în anul 1979. Această scădere se datorește, în principal, reducerii consumului produselor rezultate care numai într-un singur an, 1979 a fost de 2,9% față de anul anterior. În anul 1980 scăderea consumului a fost și mai mare, (circa 6%), numai în cazul benzinei acesta atingînd 72% din consumul anului anterior. Un studiu recent privind consumul total de produse energetice din S.U.A. pînă în anul 1990 prevede o creștere medie anuală a acestuia cu numai 1,2% pe an. În țările vest-europene indicele de utilizare al capacităților de rafinare a fost și mai redus în aceeași perioadă, respectiv de 66% în 1977, 65% în 1978 și, respectiv 69% în 1979. Creșterea indicelui de utilizare din anul 1979 nu a fost determinată de creșterea cantității de țiței prelucrată, ci de faptul că o serie de instalații mai vechi, fiind dezafectate s-a redus capacitatea totală de prelucrare.

Această situație face ca numărul rafinăriilor noi sau prevăzute a se realiza în perspectivă să fie foarte restrîns în țările capitaliste dezvoltate. Astfel capacitatea totală a rafinăriilor de țiței din S.U.A., a crescut în anul 1979 cu numai 1,1% (respectiv cu 9 mil. t/an), în timp ce indicele mediu de creștere a capacității rafinăriilor din aceeași țară în perioada 1974—1975 a fost de 3,3% anual.

În Canada se prevăd noi capacități în perioade imediat următoare, axate însă pe rafinarea unor fracțiuni brute obținute prin prelucrarea nisipurilor bituminoase.

În Europa de vest indicele mediu de creștere a capacităților de producție ale rafinăriilor este începînd din anul 1974 de 0,8%/an.

În ipoteza în care consumul de produse petroliere ar crește în medie cu 2%/an, pentru ca să se atingă un indice de utilizare a capacităților existente de 90% sau în curs de punere în funcțiune, va trebui să se aștepte circa 15 ani.

Din analiza acestor elemente se deduce faptul că rafinăriile din țările vest-europene sînt confruntate, pe o perioadă foarte îndelungată, cu un excedent de capacitate, datorită atît prețului în continuă creștere al țițeiului și în mod implicit a derivatelor rezultate, cît și datorită dificultăților întîmpinate în aprovizionare. În același timp însă, rafinăriile sînt nevoite să se adapteze prompt la evoluție continuă a structurii consumului, trecînd în măsură tot mai mare de la produse grele la fracțiuni ușoare. De aceea, la întrebarea dacă, în situația excedentului de capacități de prelucrare ce există astăzi în țările vest-europene și în S.U.A., vor mai apare noi instalații, răspunsul este afirmativ, noile investiții urmînd a fi axate, în principal, pe instalații de cracare.

În țările vest-europene capacitatea de cracare construită în anii 1980—1981, precum și instalațiile pentru care s-au elaborat proiecte ce vor fi atacate în viitorul imediat apropiat se ridică la peste 25 mil. t/an din care 15 mil. t/an cracare catalitică și circa 9 mil. t/an cracare termică. Cea mai mare instalație de cracare catalitică avînd o capacitate de 3,25 mil. t/an s-a construit în Anglia și va fi pusă în funcțiune în cursul acestui an, costul ei depășind 800 mil. dolari deci mai mult decît costul unei rafinării de capacitate medie.

În S.U.A., unde capacitățile de cracare catalitică au crescut în 1979 cu 6,4% față de anul 1978, sînt în continuare în construcție noi capacități de cracare. În rafinăriile americane, ca urmare a restricțiilor impuse de stat cu privire la utilizarea tetraetilplumbului, s-au făcut investiții importante în reformarea catalitică, capacitatea acestora crescînd în 1979 cu 3,4% față de anul 1975, în cracarea termică (sporul de capacitate în aceeași perioadă fiind de 4%), în instalațiile de alchilare și în cele de izomerizare. De asemenea, s-au efectuat investiții importante în instalațiile de desulfurare.

În aceste condiții, în anii următori se întrevede ca ponderea benzinei pe tona de țiței supusă prelucrării să crească. În viitorul apropiat, ca urmare a extinderii folosirii cărbunilor în termocentrale, precum și a extinderii folosirii energiei nucleare, se vor disponibiliza mari cantități de păcură care vor putea fi prelucrate în fracțiuni ușoare. Un nou procedeu pentru cracarea fracțiunilor grele va permite reducerea de la 16 la 4% a fracțiunilor grele din totalul combustibililor rezultați din rafinării, ceea ce reprezintă, de fapt, o creștere a ponderii benzinei de la 50 la 62% din cantitatea de țiței prelucrată. Acest nou procedeu cunoscut și sub numele de procedeul Ashland permite obținerea aceleiași cantități de benzină dintr-o cantitate de țiței cu 20% mai mică decît procedeele convenționale. Un alt progres pe linia creșterii ponderii benzinelor de calitate în rafinării îl constituie procedeul companiei Davy de fabricarea terțiar metilbutil eterului care se obține din gaze naturale și care îmbunătățește indicele octanic al benzinelor cu care este amestecat.

Spre deosebire de țările vest-europene și de S.U.A. în care principalele investiții din rafinării sînt orientate pe restructurarea profilului acestora și nu pe creșterea capacității de prelucrare, în Orientul Mijlociu și în nordul Africii s-au realizat în ultimul timp și se prevăd în viitorul apropiat masive creșteri ale capacităților de prelucrare a țițeiului.

Astfel, capacitatea totală de prelucrare a rafinăriilor din Orientul Mijlociu a crescut cu 12 mil. t/an de la sfîrșitul anului 1978 pînă la sfîrșitul anului 1979, cînd a atins 114 mil t. În prezent, sînt proiectate sau în curs de construcție noi rafinării cu o capacitate totală de 86 mil. t/an din care peste jumătate în Arabia Saudită (46 mil t/an). Pe baza proiectelor societății Petromin în această țară se prevăd noi capacități de 55 mil. t/an ce vor fi realizate pînă în anii 1985—1986. În Nigeria și în Benin se prevede, de asemenea, construcția a cîte unei rafinării. Instalații de distilare primară se prevăd a fi construite în Ciad și în Sudan pentru a utiliza pe plan local zăcămintele de țiței recent descoperite.

În Extremul Orient se prevăd, de asemenea, importante sporuri ale capacităților de rafinare a țițeiului. Astfel, sporul de capacitate a crescut de la 84 mil. t/an în anul 1979 la 108 mil. t în anul 1980, sporul din acest ultim an fiind realizat în 25 instalații noi sau extinderi ale celor existente. Cu toate că indicele de utilizare al capacităților de prelucrare este redus (77% în anul 1978 și, respectiv, 79% în 1979) creșterea anuală a consumului din această regiune cu circa 4,3%/an începînd din anul 1975 a generat numeroase proiecte de dezvoltare a capacității de prelucrare a țițeiului. Cele mai mari dezvoltări se prevăd a se realiza în Indonezia (spor de capacitate 34 mil. t/an) și în India unde se prevede dublarea în următorii cinci ani a capacităților de producție existente.

În aceste condiții, din dezvoltările de capacități prevăzute în țările nesocialiste 60% se prevăd a fi amplasate în zonele deținătoare de rezerve de țiței din Orientul Mijlociu, Africa și Extremul Orient, iar restul de 40% în cele două Americi și vestul Europei. Dezvoltările preconizate au profile diferite. În țările industrializate ele sînt axate pe reprofilarea rafinăriilor la noile cereri de fracțiuni ușoare, în timp ce în țările în curs de dezvoltare ce dețin și zăcăminte proprii, pe sporirea efectivă a capacității de prelucrare.

Petrol. ec. sept. 1980

M.L.

Noi tendințe în valorificarea complexă a materiilor prime în industria chimică

Cu prilejul sesiunii anuale din anul 1980 a Academiei de Științe a Republicii Democrate Germane, Compartimentul de cercetări în domeniul chimiei a prezentat un interesant referat cu privire la contribuția și sarcinile tehnologiei chimice la îmbunătățirea valorificării materiilor prime, din care se desprind următoarele aspecte:

— Materiile prime folosite în ultimul timp la extracția metalelor au un conținut tot mai redus de elemente utile ca urmare a epuizării zăcămintelor de minereuri bogate. Astfel, în Uniunea Sovietică conținutul mediu în substanțe utile a scăzut din anul 1948 în anul 1967 după cum urmează:

— la cupru de la 1,6 la 0,96%;
— la plumb de la 2,76 la 1,66%;
— la zinc de la 5,6 la 2,0%;
— la molibden de la 0,09 la 0,4%.

Un alt exemplu tot atît de concludent îl constituie scăderea conținutului în cupru al minereurilor în perioada 1900—1970, în S.U.A., după cum urmează:

Anul	*Cu, %*
1900	4,0
1920	1,63
1940	1,20
1960	0,73
1970	0,60

Aceste scăderi continue au dus la prelucrarea unor cantități tot mai mari de minereu pentru obținerea aceleiași cantități de metal, situație ce a dus pe de o parte la necesitatea realizării unor instalații de prelucrare și extracție de capacități mari, iar pe de altă parte la necesitatea unor tehnologii care să consume pe unitatea de produs finit, cantități cît mai reduse de energie. La ora actuală consumul de energie pe tonă de cupru este estimat la 8000 kWh și se studiază în continuare posibilități de reducere a acestuia, pentru a putea face față pe de o parte creșterii prețului energiei, iar pe de altă parte pentru a putea valorifica în continuare minereuri și mai sărace. În cazul în care asemenea progrese nu se vor înregistra în anii care urmează odată cu scăderea în continuare a conținutului de substanțe utile consumurile energetice sporite vor face imposibilă exreacția eficientă a metalelor respective.

Intensificarea valorificării complete și complexe a minereurilor se face în mod diferit în funcție de compoziția și structura minereurilor, așa încît nu se poate pune problema unor metode unice. Unică însă trebuie să devină preocuparea cercetătorilor din domeniul chimiei, de a valorifica cît mai complet materiile prime supuse prelucrării, prin procedee cît mai eficiente, respectiv, în principal prin procedee ce necesită consumuri energetice cît mai reduse.

Industria chimică din R. D. Germană preia în prezent circa 28% din întreaga producție de energie electrică a țării și, respectiv circa 40% din producția de energie termică, așa încît autorii studiului apreciază că energia pentru industria chimică poate fi considerată ca o adevărată materie primă cu o pondere deosebită în costuri și de aceea trebuie tratată cu toată răspunderea.

Trecerea de la petrochimie la carbochimie care se pare că va caracteriza evoluția industriei chimice pe plan mondial în ultimele două decenii ale acestui secol, ridică serioase probleme din punct de vedere energetic în alegerea tehnologiilor celor mai potrivite.

Astfel, în prezent, se cunosc cel puțin patru procedee de fabricare a acidului acetic al cărui consum energetic, în Gcal/t, este următorul:

— din acetilenă din carbid	28
— din butan prin oxidare	16
— din benzina via etilenă	13
— din oxid de carbon și hidrogen via metanol	11.

Deosebirile de consumuri energetice dintre cele patru procedee sînt atît de mari încît unele din ele, aplicate în instalații în funcțiune, devin din punctul de vedere al costului de-a dreptul prohibitive în raport cu altele.

Exemplul dat duce la concluzia că în industria chimică a anilor '80 se desfășoară un amplu proces de înnoire, respectiv de înlocuire a unor tehnologii depășite cu altele mai competitive, respectiv cu consumuri energetice mai mici.

O altă acțiune tot atît de importantă ce trebuie să se desfășoare în paralel, constă în creșterea gradului de valorificare a subproduselor.

În Republica Democrată Germană la nivelul anului 1980 rezultă circa 350 deșeuri industriale diferite în cantitate totală de circa 70 mil. t/an. Toate aceste produse trebuie considerate ca materii prime secundare și valorificate integral.

Astfel, în producția de oțel, șpanul și fierul vechi trebuie să fie folosit în proporție de 75% din totalul materialelor feroase folosite ca materii prime întrucît o tonă de fier vechi înlocuiește 1,5 t de minereu importat, iar costul unei tone de oțel brut din fier vechi reprezintă numai o treime din costul aceleiași cantități obținute din minereu.

În industria hîrtiei indicele de utilizare al hîrtiei vechi ca materie primă trebuie să depășească 45% din cantitatea de materii prime celulozice total folosite, întrucît 150 000 t hîrtie veche permite reducerea importului cu circa 130 000 celuloză brută.

Astfel, de recuperări trebuie făcute în toate subramurile industriei chimice începînd cu refolosirea materialelor plastice și a articolelor de cauciuc și terminînd cu deșeurile calorice din toate instalațiile.

O altă sursă de economii se realizează, de asemenea, prin obținerea unor produse noi cu calități superioare. Un exemplu caracteristic îl constituie un nou copolimer rezistent la foc pe bază de policlorură de vinil obținut prin amestecul policlorurii de vinil cu un copolimer de etilenă — acetat de vinil sau cu polietilenă clorurată. Acest produs în amestec cu betonul duce la obținerea unui așa-numit polimer-beton cu proprietăți superioare betonului uzual, așa cum rezultă din tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietatea	*Beton uzual*	*Polimer-beton*
Modul de elasticitate	246 100, kg/cm²	587.300, kg/cm²
Absorbție de apă	6,40, %	0,34, %
Permeabilitatea la apă	$1{,}61 \cdot 10^{4}$, m/an	0m/an
Limita de stabilitate la îngheț-dezgheț	590 cicluri	5 100 cicluri
Rezistența la coroziune în soluție de 15% acid clorhidric	după 84 zile pierdere de masă 10,4, %	după 84 zile pierdere de masă 3,6%
Rezistența la coroziune la sulfați	după 450 zile coroziuni puternice	după 510 zile nici o modificare
Rezistența la apă distilată	după 120 zile modificări puternice	după 120 zile nici o modificare
Rezistența relativă la șoc	1	1,6

Desigur, că exemplele de realizarea unor produse noi cu eficiență sporită sînt numeroase ele constituind una dintre căile de valorificare superioară a materiilor prime pe care industria le prelucrează în prezent. Redarea lor, alături de celelalte căi de valorificare enumerate reflectă intensitatea preocupărilor ce există în acest domeniu în perioada actuală pe plan mondial.

Chem. Tech. 10/1980

M.L.

Tendințe în producția de fibre sintetice

Industria textilă a țărilor socialiste a cunoscut în ultimele două decenii o puternică dezvoltare, în perioada 1951—1975 indicele mediu anual de creștere atingînd 6,8% față de numai 3,5% cît a fost cel din țările capitaliste. În toată această perioadă structura materiilor prime s-a modificat în favoarea fibrelor sintetice. Considerînd în fiecare an consumul de materii prime anual = 100, structura acestuia în perioada 1960—1975 pe tipuri de fibre a evoluat în țările socialiste după cum reiese din tabelul 1.

Tabelul 1

	1960	1965	1970	1975
Fibre naturale	83,0	78,4	73,0	66,3
din care:				
— bumbac	51,7	50,6	48,8	45,8
— lînă	14,0	12,4	11,9	10,8
— in	17,3	15,4	12,3	9,7
Fibre chimice	17,0	21,6	27,0	33,7
din care:				
— artificiale	16,0	18,0	18,9	18,7
— sintetice	1,0	3,6	8,1	15,0

În ceea ce privește dinamica producției de fibre textile a țărilor socialiste, aceasta a crescut în perioada 1960—1975 cu 81% de la 9,8 kg/locuitor în anul 1960 la 15,2 kg/locuitor în anul 1975.

La această creștere o contribuție importantă au avut-o fibrele sintetice a căror producție a crescut în țările socialiste de la 357 000 t, în anul 1960, la 822 200 t, în anul 1975.

Ponderea producției fibrelor sintetice din țările socialiste în producția mondială de fibre sintetice a crescut de la 14,2% în anul 1970 la 18,7% în anul 1980.

Indicele mediu anual de creștere a producției de fibre textile în perioada 1971—1980 și prognoza pentru perioada 1981—1990 atît pentru țările socialiste, cît și pentru celelalte țări, pe tipuri de fibre, este redat în tabelul 2.

Tabelul 2

	1971—1980		1981—1990	
	țări socialiste	țări nesocialiste	țări socialiste	țări nesocialiste
Indice mediu total din care:	4%	3,3%	3,7%	3,2%
— bumbac	2,1%	1,0%	1,5%	0,4%
— lînă	2,5%	1,1%	2,4%	1,1%
— fibre artificiale	3,3%	0,5%	0,7%	0,6%
— fibre sintetice	15,8%	9,4%	9%	6,9%

Numai în Uniunea Sovietică producția de fibre chimice a crescut cu 445 000 t în anul 1980 față de anul 1979, atingînd 1,4 mil. t. În cadrul acestei dezvoltări în anul 1980 producția de fibre de viscoză a crescut cu peste 82 000 t, iar cea de fibre poliesterice cu circa 99 000 t.

În Cehoslovacia producția de fibre chimice a crescut în cincinalul 1976—1980 cu circa 30% din care fibrele sintetice cu 32%. Cele mai mari creșteri de producție s-au înregistrat la fibrele polipropilenice.

Ponderea fibrelor chimice în consumul total de fibre al Cehoslovaciei a crescut de la 44,3% în anul 1975 la 53,6% în anul 1980.

Pe ansamblul țărilor socialiste consumul total de fibre pentru industria textilă se va dubla în perioada 1970—1990, creșterea prevăzută pentru fibrele chimice în aceeași perioadă prevăzîndu-se a fi de 4,6 ori.

Dintre acestea, fibrele sintetice vor crește în aceeași perioadă de 9,2 ori. În paralel cu aceste creșteri se prevede și o îmbunătățire a calității acestora. Astfel, la fibrele de tip viscoză se prevede o îmbunătățire a proprietăților fizico-mecanice, la fibrele poliamidice o îmbunătățire a proprietăților antistatice etc.

În principalele țări capitaliste dinamica producției de fibre sintetice a fost următoarea:

— în R. F. Germania producția de fibre sintetice a crescut de la 744 900 t, în anul 1978, la 780 900 t, în 1979, iar cea de fibre artificiale de la 135 100 t, în 1978, la 136 200 t, în 1979;

— în Japonia producția de fibre sintetice a crescut de la 1 320 300 t, în 1977, la 1 418 700 t în 1978, iar cea de fibre artificiale a scăzut de la 400 500 t, în 1977, la 399 400 t în 1978;

— în Italia producția de fibre sintetice a crescut de la 147 000 t, în primul semestru al anului 1978, la 157 000 t, în primul semestru al anului 1979, iar producția de fire artificiale a scăzut în aceeași perioadă de la 48 000 t la 45 000 t;

— în Franța producția de fibre sintetice a scăzut de la 138 000 t, în primul semestru 1978, la 126 000 t în primul semestru 1979, iar cea de fibre artificiale a crescut în aceeași perioadă de la 41 000 t la 43 000 t.

Chem. Tech. XI. 1980

M.L.

Unele tendințe în fabricația de îngrășăminte pe plan mondial

Țările situate în Orientul Mijlociu ce dețin importante zăcăminte de țiței au început să-și dezvolte o industrie proprie de îngrășăminte chimice cu azot. Astfel, producția totală de amoniac în anul 1978 a Irakului, Kuweitului, Quatarului și a Arabiei Saudite a atins 1 mil. t N din care ureea, în majoritate exportată, a atins un volum de producție de 700 000 t N. Pe baza planurilor de dezvoltare stabilite în aceste țări pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot, precum și a celorlalte țări din zona Orientului Mijlociu la nivelul anului 1986 producția totală de amoniac a acestor țări va ajunge la 3 mil. t N anual, iar cea de uree la circa 2 mil. t N/an.

Compania națională Petroleum industries Co (PIC) din Kuweit a încheiat o serie de convenții cu Tunisia în vederea obținerii de acid fosforic pentru a realiza în Kuweit o mare producție de îngrășăminte complexe. Pe această linie se prevede construirea unei instalații de fosfat de amoniu în Kuweit cu o capacitate de producție de 1000 t/zi.

Pentru a exemplifica dinamica investițiilor din industria de îngrășăminte a țărilor din Orientul Mijlociu în tabelul 1 se indică principalele instalații în curs de montaj sau contractate și aflate în curs de proiectare:

Tabelul 1

Țara	Produsul	Capacitatea anuală	Data punerii în funcțiune
Abu Dhabi	Amoniac	272 000 t/an N	1984
	Uree	228 000 t/an N	1984
Bahrein	Amoniac	272 000 t/an N	1983
	Metanol	330 000 t/an	1983
Irak	Acid sulfuric	1500 000 t/an	1982
	Acid fosforic	400 000 t/an P_2O_5	1982
	Fosfat trisodic	276 000 t/an P_2O_5	1982
	Fosfat mono-amonic	250 000 t/an	1982
	Îngrășăminte complexe	200 000 t/an	1982
	Amoniac	272 000 t/an N	1985
	Uree	242 000 t/an N	1985
	Amoniac	272 000 t/an	1985
	Uree	242 000 t/an N	1985
Iordania	Acid sulfuric	594 000 t/an	1981
	Acid sulfuric	594 000 t/an	1981
	Acid fosforic	413 000 t/an P_2O_5	1981
	Fosfat de amoniu	740 000 t/an P_2O_5	1981
	Clorură de potasiu	727 000 t/an K_2O	1983
Kuweit	Amoniac	272 000 t/an N	1983
Oman	Amoniac	98 000 t/an N	—
	Uree	91 000 t/an N	—
Arabia Saudită	Amoniac	272 000 t/an N	1982
	Uree	242 000 t/an N	1982
	Amoniac	272 000 t/an N	—
	Uree	242 000 t/an N	—

Din examinarea acestui tabel rezultă că Iordania va deveni, începînd din acest an, un mare producător de îngrășăminte fosfatice, alături de Irak care în prima parte a acestui deceniu începe cu dezvoltarea unei puternice industrii de îngrășăminte complexe, în timp ce pe la mijlocul deceniului, va trece la o a doua etapă de dezvoltare a producției de îngrășăminte cu azot În paralel, Iordania devine și o importantă producătoare de îngrășăminte potasice situație în care țările Orientului Mijlociu vor dispune la mijlocul acestui deceniu de mari capacități de producție de îngrășăminte chimice pentru export.

Specialiștii apreciază că exportul acestor produse se vor realiza în principal în India, în țările de pe coasta estică și nordică a Africii, precum și în alte țări asiatice.

Oricum, ținînd seama de costurile foarte reduse ale hidrocarburilor necesare ca materii prime în industria îngrășămintelor cu azot și de faptul că acidul fosforic se realizează de asemenea, la costuri mai mici decît în Europa, îngrășămintele ce se vor realiza în a doua jumătate a acestui deceniu în țările Orientului Mijlociu vor concura pe cele ale actualelor producători tradiționali care probabil își vor restrînge producția la nivelul consumului intern, dezafectînd instalațiile mai vechi ce produc la costuri mai mari.

De altfel, prețul de achiziție ce a crescut în ultimii ani la materii prime și la energie a generat în Japonia elaborarea, în anul 1979, de către Ministerul Industriei și Comerțului Exterior (MITI) a unui plan de restrîngere a producției de îngrășăminte cu azot. Ultima instalație închisă la 30 iunie 1980 fiind o linie de amoniac de 270 000 t/an N și o linie de uree de 141 200 t/anN. Cu această ultimă instalație, capacitatea totală a instalațiilor de amoniac închise a atins 1,2 mil. t, iar a celor rămase în funcțiune 3,2 mil. t/an N, iar capacitatea totală a instalațiilor de uree închise a atins 1,7 mil. rămînînd în funcțiune 2,2 mil. t N/an. Întrucît exportul de uree din Japonia a scăzut de la 1 130 000 t în anul 1974/1975 la circa 340 000 t în anul 1976/1977 pentru a reveni la 550 000 t în anul 1978/79 după care a rămas constant, iar consumul de amoniac al Japoniei este în creștere, Japonia începe să importe începînd din acest an amoniac, pe care îl obține la prețuri mai mici decît costurile proprii.

Fert. Intern. august 1980

M.L.

• tehnico-științifice

Unele realizări în folosirea resurselor energetice neconvenționale

Deși despre energia valurilor omenirea se preocupă de multe decenii datorită faptului că această resursă energetică este larg repartizată pe suprafața terei, cercetări sistematice au început mai recent odată cu adîncirea crizei energetice. În Anglia, care dispune de o lungime relativă mare de coastă, s-au efectuat cele mai ample cercetări ajungîndu-se la concluzia că energia motrică marină ar putea acoperi 50% din necesarul energetic al acestei țări cu condiția ca generatorii instalației să se alinieze de-a lungul a 1450 km de coastă. Obținerea de energie electrică cu ajutorul valurilor a întîmpinat mari dificultăți datorită atît unor condiții climatice dure în care trebuie amplasați generatorii plutitori, cît și complexității acestora.

Cu toate aceste dificultăți, două noi procedee au permis reducerea costurilor de producție în asemenea proporție, încît costul energiei electrice este apropiat de cel al energiei electrice obținute prin procedeele convenționale, respectiv 4 penny/kWh față de 2,7 penny/kWh.

În Suedia guvernul a subvenționat o amplă cercetare pentru valorificarea energiei marine în speranța că va ajunge la mijlocul anului 1983 la obținerea kW orei la un cost de circa 4,7 penny.

În Japonia, un generator de electricitate motrică marină a fost instalat pe bordul unei nave. Acest generator cu o putere instalată de 2 MW a fost realizat de englezi și constă dintr-o turbină cu aer acționată de mișcările alternative ale aerului comprimat de acțiunea valurilor asupra navei. Turbina poate atinge 1800 rot/min. și poate produce 100—170 kW. Costul generatorului este de 300 000 lire.

Stadiul actual al cercetărilor axate pe valorificarea energiei marine permite să se tragă concluzia că încă în cursul acestui deceniu aceasta va fi aplicată industrial, situație în care industria chimică va trebui să pună la dispoziție centralelor electrice materiale și produse peliculogene noi, rezistente la acțiunea corosivă a apei de mare.

În ceea ce privește exploatarea curenților marini în vederea obținerii de energie, dificultățile tehnice întîmpinate și costul foarte ridicat al cercetării acestora au împiedicat pînă în prezent inițierea unor cercetări sistematice în această problemă. Și în viitor se apreciază că programul de cercetare în vederea valorificării curenților marini se va limita la regiunile cu curenți rapizi și puternici. Spre deosebire de această importantă sursă de energie, cea care se poate obține prin diferența de temperatură dintre straturile reci și cele calde, ale mărilor tropicale poate fi utilizată cu ajutorul procedeului OTEC. Acesta constă din încălzirea amoniacului dintr-un circuit închis într-un grup de schimbătoare.

Amoniacul în stare gazoasă acționează un turbogenerator care permite obținerea energiei necesare electrolizei apei.

Hidrogenul rezultat este transportat pe coastă iar oxigenul reintrodus în mare. O unitate plutitoare de tipul OTEC poate alimenta o instalație consumatoare de energie ca, de exemplu, o instalație de amoniac sau una pentru fabricarea aluminiului. Uzine experimentale flotante de tipul OTEC au fost puse în funcțiune încă din anul 1978 în largul coastelor Havai și Japoniei.

O a doua serie de încercări sînt prevăzute pentru anul 1985 cînd va fi pusă în funcțiune o uzină plutitoare tip OTEC de capacitate mai mare care va permite demonstrarea eficienței economice a acestui procedeu. Conform unui studiu efectuat de compania Lockheed se apreciază că la o instalație de 200—400 MW se poate obține un randament energetic de 70%. În Suedia se efectuează ample cercetări pentru realizarea unei electrocentrale cu o putere de 200 MW care va funcționa prin osmoză și va avea o suprafață de 800×250 m^2. În această centrală energia electrică se va obține în urma trecerii ionilor printr-o membrană, dintr-un rezervor de apă de mare într-un rezervor de apă lipsită de săruri. Dacă premisele avute în vedere la construirea acestei centrale pilot vor fi confirmate, se prevede construirea de electrocentrale de mari dimensiuni în estuarele situate pe coasta occidentală a Suediei, unde se va folosi contactul natural dintre apele rîurilor și apele sărate ale oceanului. Cercetătorii universității din Gothenburg apreciază că electricitatea obținută prin osmoză nu va fi mai costisitoare decît cea obținută cu ajutorul energiei nucleare.

Energia motrică marină constituie forma de energie a mării care a constituit cea mai veche preocupare de valorificare dintre toate resursele energetice ale mării, deși ea nu reprezintă de fapt decît 2% din potențialul hidroelectric al omenirii, respectiv circa 64 GW. În forma cea mai elementară, energia motrică marină constă în a umple pe cale naturală mari bazine cu apă de mare, în timpul fluxului și în a le evacua prin turbine generatoare de energie în timpul refluxului.

O astfel de valorificare a energiei marine poate fi aplicată în condiții avantajoase numai în anumite zone ale lumii, ca: estuarul Rance de lîngă Saint Malo — Franța, estuarul Severn din Anglia, zona Fundy — Canada, Marea Albă și Marea Okhotsk din Uniunea Sovietică, Marea Galbenă în Coreea, precum și zonele

Cambay și Kutch din India. Producția anuală totală a proiectelor ce sînt în studiu în prezent nu depășește 100 TWh, în prezent fiind în funcțiune o singură centrală de dimensiuni industriale și anume cea de la Rance-Franța cu o putere instalată de 240 MW. În Noua Scoție guvernul federal a subvenționat o centrală experimentală de 20 MW în zona Fundy. La această centrală se utilizează un nou turbogenerator plutitor, ale cărui cercetări au durat cinci ani. La acest turbogenerator rotorul este amplasat la extremitatea paletelor turbinei și apa parcurge un traseu orizontal, întrucît turbinele verticale convenționale necesită numeroase schimbări ale direcției pentru trecerea apei. Noul tip de turbogenerator reduce cheltuielile de excavație și de construcție dar problema împiedicării trecerii apei din turbină în generator nu a fost însă rezolvată.

Mai sînt și alte probleme ce trebuie rezolvate prin aceste experimentări, cum sînt cele legate de influența unor astfel de centrale asupra mediului înconjurător, așa încît o hotărîre finală cu privire la oportunitatea dezvoltării unor centrale motrice marine în bazinul Fundy va putea fi luată abia la mijlocul anului 1983.

În Anglia un studiu de fezabilitate cu privire la construirea unui baraj în bazinul Severn va fi publicat în primăvara acestui an. Un studiu preliminar dat recent publicității, duce la concluzia că un baraj motric marin este realizabil din punct de vedere tehnic în orice punct al estuarului, dar trebuie luată o hotărîre dacă instalația va fi de tipul bazin unic sau bazin dublu. Construcția unui asemenea baraj care va putea furniza 10% din nevoile actuale de energie electrică ale Angliei, durata de realizare este de circa două decenii, iar costul energiei astfel obținută nu este competitiv în raport cu cea de origine nucleară. Principalul ei avantaj constă însă în faptul că se economisește combustibil fosil. Din același studiu preliminar rezultă că prețul cărbunelui va crește anual, regulat pînă la sfîrșitul acestui secol.

Energia motrică marină deși se obține cu cheltuieli relativ mici de exploatare, implică ca și energia hidroelectrică investiții inițiale foarte mari, iar producția are un caracter periodic. Pentru eliminarea acestui ultim neajuns, la Fundy s-a prevăzut un sistem de stocaj al energiei prin pomparea de aer în recipiente, care să producă energie prin detentă în timpul perioadelor în care apa nu permite producerea ei. În S.U.A. cercetările axate pe obținerea energiei maremotrice sînt minime, întrucît se apreciază că această resursă are o pondere foarte restrînsă în rezervele energetice totale ale omenirii. Majoritatea fondurilor de cercetare sînt repartizate în această țară pe linia energiei solare și a fuziunii nucleare.

Cercetări legate de valorificarea energiei valurilor se fac totuși și în S.U.A., unde unul din proiecte (Dam-Atoll) din California costă 500 000 dolari. Prin acest proiect aparținînd companiei Lockheed se prevede construirea unei insule artificiale cu un diametru de 80 m. care colectează energia provocată de șocul valurilor cu ajutorul unor rețele de aripioare radiale convergente către o turbină pe care o acționează apa împinsă de valuri. Se apreciază că o astfel de turbină preia 50% din energia valurilor. În paralel cu acest proiect, la Institutul de tehnologie din Massachusetts se desfășoară un amplu proiect de cercetări hidrodinamice cu ajutorul căruia se examinează aspectele teoretice ale energiei generată de valuri. Un domeniu de cercetare în care s-au alocat fonduri mult mai mari în S.U.A. pentru obținerea de noi combustibili este programul de dezvoltare a industriei de combustibili de sinteză, a cărui realizare este estimată la 100 mrd. dolari. În cadrul acestui program se prevede realizarea unei producții de 500 000 barili/zi combustibili sintetici exprimate în echivalent țiței pentru anul 1987 și, respectiv, 2 mil. barili/zi în anul 1992.

Pentru realizarea acestui program s-a creat un nou organism federal, și anume: corporația combustibililor sintetici (SFC) care va funcționa ca o societate particulară și a cărei principală misiune este de a da credite pentru cercetări în fază de laborator și pilot pentru obținerea combustibililor sintetici, urmînd ca industrializarea procedeelor să fie încredințată sectorului particular. Obiectivul de bază al acestui organism federal este reducerea la minimum a riscurilor financiare și comerciale în concepția, construcția și exploatarea viitoarelor uzine pentru obținerea combustibililor sintetici. Noul organism este condus de un colectiv de șapte membri printre care din oficiu, ministrul energiei și cel al finanțelor. Inițial noul organism dispune de un fond de 20 mrd. dolari cu posibilitatea de a obține încă 68 mrd. dolari începînd din anul 1984.

În afara subvenționării de instalații-pilot pentru obținerea de combustibili sintetici din cărbuni, noul organism poate participa și în producția industrială de combustibili rezultați din nisipuri bituminoase, șisturi, amestec de cărbuni, fracțiuni petroliere și hidrogen. În profilul noului organism nu figurează însă permisiunea de participare la producție industrială a biomasei, a gasoholului (amestec de benzină și alcooli) sau a gazelor neconvenționale.

Guvernul S.U.A., a legiferat, de asemenea, obligativitatea participării statului prin alte organisme la dezvoltarea producției de biomasă, la valorificarea deșeurilor menajere și la crearea unei bănci pentru conservarea energiei și a energiei solare, pentru acordarea de credite pentru exploatarea energiei geotermice, precum și pentru reducerea așa-numitelor ploi corosive generate de noxele ce se degajă în atmosferă la arderea combustibililor cu sulf. De asemenea, se subvenționează și un studiu cu privire la efectul creșterii conținutului cu bioxid de carbon al atmosferei ca urmare a dezvoltării producției de combustibili sintetici.

Toate aceste exemple, aparent prea detaliate, reflectă mai corect dimensiunile reale ale problemei găsirii unor noi resurse de energie care să înlocuiască actualul consum de țiței și gaze naturale.

În Anglia, unde datele statistice comunicate de Ministerul Energiei cu privire la producția și consumul de țiței pe trimestrul doi al anului 1980 confirmă că această țară a devenit autonomă din punct de vedere al țițeiului, producția și consumul echilibrîndu-se la 19,5 mil. t, cercetările continuă pe diverse planuri. Astfel, recent guvernul britanic a aprobat exploatarea zăcămîntului submarin Hutton, unde se va utiliza pentru prima dată o platformă marină a cărei picioare vor fi susținute de cabluri.

Pe de altă parte, cercetările efectuate de către un grup de specialiști ai colegiului Elisabeta din Londra pentru punerea la punct a unui bioreactor cu alge, lasă să se întrevadă posibilitatea soluționării pe o cale cu totul nouă a nevoilor energetice ale omenirii. Este cunoscut faptul că procesul de fotosinteză permite transformarea luminii solare în bioenergie, dar randamentul obținut în această transformare, nu depășește în agricultura convențională 0,1%. În comparație cu acest randament, cercetătorii britanici au obținut într-un bioreactor cu alge un randament de transformare de 180 de ori mai mare, respectiv 18% și speră să obțină pe teren un randament de 14%. Prin aplicarea industrială a acestui procedeu se întrevede că acesta nu va ocupa decît relativ puțin teren pe sol sau pe mare și, în orice caz nu teren agricol.

Procedeul de fotosinteză s-a realizat experimental alimentînd o cultură de alge monocelulare în flacoane de sticlă cu o soluție nutritivă și cu bioxid de carbon pur în prezența unei lumini solare artificiale. Prin acest procedeu se obține o biomasă care poate fi transformată fie în metan, fie în alcool ce poate fi utilizat ca înlocuitor al actualilor combustibili lichizi. Din proces rezultă oxigenul ca subprodus. Desigur, procedeul nu poate fi încă transpus pe scară industrială el necesitînd cercetări intense, dar autorii lui apreciază că el va deveni competitiv atît din punct de vedere tehnic, cît și economic.

În Uniunea Sovietică, unde, deși producția de țiței pe primul semestru al anului 1980 a sporit cu 3% față de aceeași perioadă a anului anterior atingînd 348 mil. t iar cea de gaze naturale a sporit în aceeași perioadă cu 7% atîngînd 250 mrd. m^3, cercetările axate pe chimizarea cărbunilor sînt într-un stadiu foarte avansat, conform afirmațiilor specialiștilor sovietici, tehnologiile de care dispun fiind mai avansate decît cele de care dispun țările capitaliste vest-europene.

Ca urmare a acestor realizări în curînd se vor construi mari unități axate pe producția de energie electrică și pe producția de combustibili lichizi și de produse chimice valoroase, pe bază de huilă atît la Krasnioarsk în Siberia, cît și în Republica Estonă. În vederea realizării acestora, s-a încheiat recent un acord pe termen lung cu un grup de companii japoneze care vor livra anual Uniunii Sovietice pînă la un mil. de t de conducte de oțel și pînă la

360 000 tablă de oțel pentru construirea noilor unități de valorificare superioară a cărbunilor.

Informațiile foarte variate, prezentate în această notă ilustrează cît de diversificate sînt posibilitățile de obținerea energiei din noi resurse și, totodată, cît de multiple sînt preocupările cercetătorilor din toată lumea pentru a scoate omenirea din actuala criză energetică.

Petrol Ec. sept. 1980 M.L.

Instalație de obținere a CS_2

Instalația de producere a CS_2 este situată la Grzylow, în Polonia, și se compune din 6 secții; purificarea și uscarea gazului natural, obținerea CS_2 (200 000 t/an), recuperarea sulfului, tratarea gazului rezidual, depozitarea CS_2 și generarea utilităților. Secția principală este cea de producere a CS_2. Acesta utilizează o tehnologie și know-how puse la punct de PPG Industries Inc. din S.U.A. Conform acestui procedeu, gazul natural reacționează cu vaporii de sulf la temperatură înaltă, avînd loc următoarea reacție: $CH_4 + 4S \rightarrow CS_2 + 2H_2S$. Reacția se realizează într-un cuptor, urmat de un reactor adiabatic. Cuptorul este proiectat astfel încît să înlăture contactul direct al flăcărilor cu tuburile, ceea ce contribuie la siguranța instalației.

După o treaptă de recuperare a căldurii reziduale, unde este generat abur la presiune joasă, sulful este îndepărtat din gazele de reacție, iar sulfura de carbon este absorbită în ulei, și apoi este stripată din acest ulei fiind purificată într-o serie de coloane de distilare, unde sînt îndepărtate impuritățile. O caracteristică nouă a acestui proiect este absența aburului în treapta de stripare.

Datorită limitării dimensiunilor echipamentului, instalația include multiple linii de reacție, urmate de o singură linie de purificare. Produsul secundar, hidrogenul sulfurat, este convertit la sulf, de asemenea într-o singură linie; aceasta este urmată de o instalație pentru tratarea gazului rezidual.

Pentru securitatea instalației, sînt instalate o serie de dispozitive automate de siguranță la încălzitoarele de sulfură de carbon, cuptorul Claus și arzătorul de gaz rezidual.

Sulphur, nr. 151, nov.-dec. 1980, p. 30—33.

L.B.

Tratarea reziduurilor

Recuperarea și reutilizarea resurselor și tratarea efluenților constituie două domenii importante de activitate în industria chimică modernă. Recent Societatea Bio-Energy International Ltd. a pus la punct sisteme pentru tratarea reziduurilor industriale, a reziduurilor organice și a efluenților.

În majoritatea procedeelor se obține un material rezidual uscat și o soluție clară. Reziduul uscat este bogat în proteine și poate fi utilizat de exemplu, ca adaos la nutreturile pentru animale, în timp ce soluția poate fi recirculată. În plus acest procedeu utilizează energia proprie. Unul dintre procedee este procedeul ANOX, conceput pentru a converti reziduurile organice într-un îngrășămînt inodor, comparabil cu îngrășămintele NPK și apă sterilă. Tratamentul principal utilizat în procedeul ANOX este fermentarea anaerobă; solidele obținute se transformă într-un îngrășămînt NPK, iar prin prelucrarea ulterioară a lichidului se obține apă sterilă. Pentru a asigura energia necesară procesului este ars gazul, bogat în metan, obținut ca produs secundar al fermentării anaerobe.

Phosphorus and Potassium nr. 110, nov.-dec., 1980, p. 40.

L.B.

Controlul temperaturii într-un cuptor Claus pentru recuperarea sulfului

Temperatura din cuptorul unei instalații Claus de recuperare a sulfului poate fi controlată, de exemplu, cu un termocuplu. Dezavantajul major al acestei tehnici îl constituie durata de serviciu relativ scurtă a acestui dispozitiv. Temperatura poate fi controlată, de asemenea, cu un pirometru cu culori, cum este pirometrul Ardocol, pus la punct recent de Siemens Ltd. Cu acest instrument temperatura poate fi măsurată fără contact direct.

Pirometrul Ardocol este încorporat într-o carcasă neinflamabilă cu vizoare de sticlă sau cuarț, care pot fi păstrate curat utilizînd azot sau aer comprimat, fără ulei și apă. Pirometrul este proiectat pentru intervalul de la 900 la 1400 °C, și temperatura este controlată prin determinarea raportului de intensitate a două radiații cu lungimi de unde diferite. Deoarece viteza de emisie a radiațiilor în cadrul acestor două lungimi de unde variază puțin pentru diferite materiale, temperatura odată calibrată poate fi măsurată exact prin determinarea schimbării raportului acestor radiații.

Sulphur, nr. 151, nov.-dec. 1980, p. 40.

L.B.

Vopsele nepoluante și cu un consum mic de energie

Laboratorul Takasaki, care face parte din Japan Atomic Energy Research Institute, a pus la punct o nouă vopsea pentru scopuri industriale, care nu poluează atmosfera și care se obține cu un consum mic de energie. Pentru producerea ei se utilizează radiații, fără a mai folosi solvenți.

Această vopsea, denumită vopsea în emulsie, s-a obținut prin agitarea unui amestec de monomer și agent de emulsie și expunerea la raze gama, după care se adaugă pigmenți.

Datorită prelucrării cu radiații, această vopsea este de 20 de ori mai rezistentă la apă decît vopselele convenționale și se utilizează la vopsirea automobilelor și a vapoarelor. Ea nu prezintă fisuri și nici nu se decolorează după expuneri succesive la raze ultraviolete timp de peste 3000 h.

Japan Chemical Week, 21, nr. 1068, 1980, p, 1.

L.B.

Noi derivați corticosteroizi

Societatea Kento Chemical Co. din Japonia a pus la punct recent un nou derivat corticosteroid care are proprietăți antiinflamatoare de 100 de ori mai puternice decît hormonii adrenocortecosteroizi. Societatea menționează că noua substanță s-a dovedit a avea o acțiune puternic antiinflamatorie în astm, în bronșite și în alte boli ale organelor respiratorii.

Japan Chemieal Week, 12, nr. 1068. 1980 p, 15.

L.B

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Eficacitatea cuantică intrinsecă a fotoelectrozilor semiconductori obținută prin măsurarea temperaturii. La spectroscopia fototermică, o nouă metodă spectroscopică, un termistor este așezat pe sau în probă și modificările de temperatură, adică modificările de rezistența termistorului, sînt măsurate în cursul iradierii probei cu lumină monocromatică. Metoda este aplicabilă cînd probele sînt metale sau electrozi semiconductori. În cursul unei reacții fotoelectrochimice, numai o parte din energia luminoasă absorbită de semiconductor poate fi utilizată pentru reacția la electrozi. Restul de energie este eliberată sub formă de căldură. Astfel, eficacitatea procesului poate fi studiată prin monitorarea modificărilor de temperatură la fotoelectrozi ca o funcție de potențial de electrod. Autorii au determinat eficacitatea cuantică a diferiților fotoelectrozi semiconductori de tip n (CdS, CdSe, GaP, GaAs, ZnO, TiO_2 și MoS_2) și de tip p (GaP și GaAs) prin măsurarea directă a modificării de temperatură în electrozii semiconductori. Eficacitatea cuantică este intrinsecă ținînd seamă că numai cuanta de lumină absorbită contribuie la modificarea temperaturii. Ea a fost comparată cu metoda chimică actinometrică uzuală. Avantajele metodei sînt: simplitatea; nu este necesar să se numere fotonii iradiați și / sau absorbiți; posibilitatea de a obține eficacități cuantice intrinsece chiar pentru semiconductori care au o mare reflectanță și / sau difracție la suprafață.

FUJISHIMA, A., MAEDA, Y. și HONDA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, nr. 10, 1980, p. 2735—2741.

E.B.

Entalpiile de interacțiune a soluțiilor polare și nepolare cu un solvent perfluorohidrocarbonat. Au fost determinate căldurile de amestecare a 51 de substanțe organice polare și nepolare cu perfluoro-dimetil-1,3-ciclohexan. Valorile obținute au fost corelate cu entalpiile de vaporizare a substanțelor analizate pentru determinarea căldurilor de transfer de la vapori la solvent. Pentru majoritatea substanțelor dizolvate, entalpiile de solvatare sînt mult mai puțin exotermice decît cele măsurate în alți solvenți. Interacțiunile polare par să fie mai puternice decît cele care intervin în solvenții hidrocarbonați, dar aceasta poate proveni parțial din disocierea incompletă a solutului puternic asociat cu solventul perfluoric.

FUCHS, R., PEACOCK, L.A. și DAS, K., Can. J. Chem., **58** nr. 21, noiemb. 1980, p. 2301—2304.

I.B.

Capacitățile calorice ale aldehidelor și cetonelor lichide la 298°K. Au fost determinate calorimetric, cu o eroare de 0,5%, la 298,2°K și la presiunea atmosferică, capacitățile calorice ale unei serii de 25 de aldehide și de cetone alifatice, aciclice și aromatice. Au fost propuși unii parametri aditivi pentru evaluarea capacităților calorice ale cetonelor și aldehidelor. Calculul capacității calorice a unei probe, $C_p(P)$, s-a bazat pe relația:
$C_p(P) = [C_p(A) + C_p(\mathrm{Cal})]\ \mathrm{dev(A)/dev}\ (P) - C_p(\mathrm{Cal})$, masa moleculară a probei / masa probei, în care $C_p(A)$ și $C_p(\mathrm{Cal})$ sînt capacitățile calorice ale apei de referință și a calorimetrului, dev(A) și dev(P) sînt deviațiile produse de căldura preluată de probele de apă și de cetonă.

FUCHS, R., Can. J. Chem., **58**, nr. 21, 1980, p. 2 305—2 306.

I.B.

Constantele Huggins ale copolimerilor de metacrilat de metil—acrilonitril. S-a observat că constanta Huggins, k', a copolimerilor de metacrilat de metil cu acrilonitril depinde atît de compoziția copolimerului, cît și de natura solventului utilizat. Constanta Huggins a fost evaluată din panta dreptei η_{sp}/C în funcție de C, în care η_{sp} este vîscozitatea specifică a copolimerului, iar C concentrația copolimerului în soluția de copolimer-solvent. Ca solvenți s-au folosit metiletilcetona, acetonitrilul, dimetilformamida și γ-butirolactona. Determinările au fost efectuate la temperaturi diferite, 30, 45 și 60°C. Datele pentru evaluarea lui k' au fost prelucrate prin metoda celor mai mici patrate. S-a ajuns la concluzia că această constantă poate constitui un parametru de evaluare a puterii de solvire a diferiților solvenți. Determinările experimentale sînt simple și nu necesită aparatură complicată.

KASHYAP, A. K., J. Indian Chem. Soc., **57**, nr. 7, 1980, p. 720—721.

I.B.

Termodinamica amestecurilor de bromoform—etanol. Au fost determinate la 303,15°C căldurile de amestecare și presiunile de vapori ale amestecurilor de bromoform (A) cu etanol (B) în funcție de concentrația acestora. Valorile energiei libere Gibbs de amestecare au fost obținute din date de presiuni de vapori măsurate experimental. Atît căldurile de amestecare, cît și energiile libere de amestecare sînt pozitive pe întreg domeniul de concentrații ale bromoformului. Rezultatele au fost analizate în lumina teoriei soluțiilor de neelectroliți. Autorii au presupus prezența speciilor moleculare A_mB ($m = 1,2$), AB_k($k = 2$) și B_2($I = 1$). Aceste specii explică variația căldurilor de amestecare cu concentrația bromoformului pe întreg domeniul de concentrații ale acestuia. Au fost calculate constantele de echilibru ale reacțiilor de asociere și entalpiile de formare ale diferitelor specii moleculare.

SHARMA, B. R. și SINGH, P. P., J. Indian Chem. Soc., **57**, nr. 7, 1980, p. 715—719.

I.B.

Descompunerea unimoleculară a ionului molecular de benzen. Autorii au calculat spectrul de masă al benzenului, utilizînd o formă simplificată a teoriei de cvasiechilibru. Pentru descrierea mecanismelor celor patru procese principale de fragmentare primară (rezultînd $C_6H_5^+$, $C_6H_4^+$, $C_4H_4^+$ și $C_3H_3^+$) au fost făcute următoarele două presupuneri: toate reacțiile pornesc din starea fundamentală a ionului de benzen; cele 4 reacții constau din două perechi independente de reacții competitive. Pierderea de hidrogen implică o stare fundamentală excitată vibrațional: ruperea legăturii de schelet are loc prin conversia internă a ionului de benzen excitat electronic în prima stare excitată sau într-un izomer cu aceeași energie. Calculele privind spectrul de masă de 70 eV al benzenului au confirmat această din urmă presupunere. S-a găsit o bună concordanță între datele calculate și experimentale, admițînd un raport de ramificație 1 : 1 al celor două stări ionice. Existența celor două perechi de reacții competitive este confirmată și de măsurătorile de fotoionizare, monocromator electronic, PIPECO și transfer de sarcină.

PÁNCZÉL, M. și BOROSSAY, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **105**, nr. 4, 1980, p. 247—257.

A.W.

Efectul solventului asupra vitezei și a echilibrului unei reacții. Pentru analiza calitativă a influenței solventului și a efectelor structurale asupra vitezei și a echilibrului unei reacții chimice se folosesc în mod frecvent diagrame ale energiei libere standard în funcție de coordonata de reacție. În mod normal se compară cele două curbe obținute și se discută variația energiei libere standard. Uneori, însă, folosirea numai a acestor reprezentări poate conduce la interpretări eronate. Aceasta este exemplificată pentru două cazuri: — în medii apoase constanta pK_a a *p*-nitrofenolului este mai mică decît cea a *p*-nitrofenolului, ceea ce s-a explicat prin solvatarea diferențială a fenolilor neionizați; — constanta de viteză a reacției ionului azidic cu *p*-nitroflurbenzenul este mult mai mare în dimetilsulfoxid decît în metanol, datorită stabilizării stării de tranziție. Pentru a obține rezultate corecte trebuie să se exprime cantitativ influența solventului asupra vitezei și a echilibrului unei reacții. Sînt analizate diferitele posibilități de exprimare cantitativă a acestei influențe și s-a subliniat faptul că energia liberă de transfer a solvenților conduce la rezultate foarte bune.

BUNCEL, E. și WILSON, H., J. Chem. Educ., **56**, nr. 9, 1980, p. 629—633.

I.B.

Reacţii ion-moleculare în etan; termochimia şi structura complecşilor intermediari. Au fost studiate reacţiile ionilor $C_2H_5^+$ şi $C_2H_7^+$ cu etanul, într-un spectrometru de masă prevăzut cu o sursă ionică de presiune ridicată şi cu un fascicul de electroni. Presiunea de lucru a fost de 10—100 mtorr, iar intervalul de temperatură studiat între —145 şi 400°C. S-a determinat constanta de viteză a reacţiei $C_2H_5^+ + C_2H_6 = sec-C_2H_9^+ + H_2$ şi s-a observat că aceasta scade cu temperatura conform relaţiei $K = 10^{-5,1 \pm 2}T^{-2}(mol^{-1}\,cm^3\,s^{-1})$. Reacţia are loc cu formarea ca intermediar a ionului $C_4H_{11}^+$, care poat fi stabilizat şi deveni majoritar la temperaturi scăzute. S-a putut măsura constanta vitezei de descompunere termică a acestui ion, care se desfăşoară cu formare de *sec* $-C_2H_9^+$ şi hidrogen. Energia de activare a acestei reacţii de descompunere a fost de 9,6 kcal/mol. Au fost propuse formulele structurale ale ionilor formaţi. Ionul $C_2H_4^+$ reacţionează cu etanul la temperaturi scăzute cu formarea ionului $C_4H_{10}^+$. La temperaturi mai ridicate acest ion devine un intermediar, ca produse finale de reacţie rezultînd *sec* $-C_3H_7^+$ şi hidrogen. A fost determinată influenţa temperaturii asupra constantei de viteză a formării ionului $C_2H_{10}^+$ şi asupra constantei de echilibru a reacţiei.

HIRAOKA, K. şi KEBARLE, P., Can. J. Chem., **58**, nr. 21, 1980, p. 2262—2270.

I.B.

Coeficientul de viteză al descompunerii azoetanului şi a azoizopropanului. Autorii au studiat descompunerea termică a azoetanului (AE) şi a azoizopropanului (AIP) în prezenţa etilenei în mare exces, în domeniul de temperaturi dintre 523 şi 623°K. Se demonstrează că, în aceste condiţii, radicalii alchilici reacţionează în cea mai mare parte cu etilena, astfel încît, pe baza determinării consumului compusului azo şi a formării azotului gaz, se pot stabili coeficienţii de viteză ai reacţiilor de descompunere primară: $R-N=N-R \rightarrow N_2 + 2R^{\bullet}$. Datele rezultate au fost următoarele: Pentru AE, $\log_{10}(k_1\,s^{-1}) = (15{,}8 \pm 0{,}1) - (205{,}1 \pm 1{,}5)\,kJ\,mol^{-1}/2{,}3\,RT$, iar pentru AIP, $\log_{10}(k_1 s^{-1}) = (16{,}2 \pm 0{,}3) - (196{,}8 \pm 2{,}6) kJ\,mol^{-1}/2{,}3\,RT$.

ÁCS, G., PÉTER, A. şi HUHN, P., Magy. Kém. Folyóirat, **86**, nr. 12, 1980, p. 529—531.

A.W.

Cinetica randomizării energiei interne în reacţii termice unimoleculare. Lucrarea prezintă o teorie a reacţiilor termice unimoleculare evidenţiind cinetica modului de distribuţie a hazardului intramolecular. Este formulat un model diatomic şi se examinează modul de distribuţie a hazardului de ordinul 1 şi 2 între reactanţi şi produsele de reacţie. Se ajunge la concluzia că mecanismul principal de distribuţie a energiei intramoleculare în reacţiile termice unimoleculare se desfăşoară prin ciocniri moleculare. Pe această bază se poate deduce direct funcţia de viteză specifică elaborată de Polanyi şi Wigner. Teoria este aplicată izomerizării termice a izocianurilor de metil şi de etil.

PRITCHARD, H. O., Can. J. Chem., **58**, nr. 21, 1980, p. 2236—2245.

I.B.

Cinetica şi mecanismul reacţiilor de hidroliză a lactamelor. A fost studiată hidroliza, catalizată de acizi, a lactamelor ciclice şi a N-etilacetamidei, la diferite temperaturi şi concentraţii de acid cuprinse între 0 şi 70%. Datele cinetice au fost evaluate pe baza parametrului de hidratare r, folosind coeficientul de activitate a stării de tranziţie. Cu excepţia β-lactamei, celelalte substraturi studiate au o viteză de reacţie care depinde de activitatea apei, ceea ce sugerează un mecanism de tip $A_0^{T_2}$, care decurge cu formarea unui intermediar tetraedric, comparabil cu cel detectat la hidroliza amidelor aciclice. Numai viteza β-lactamei este influenţată negativ de activitatea apei. Aceasta se poate explica printr-un mecanism unimolecular $A_N^{D_1}$, care implică formarea unui ion acilic în etapa determinantă. Este discutat efectul dimensiunii ciclului asupra vitezei de hidratare şi constanta pK în funcţie de tensiunea ciclului şi de efectele sterice. Parametrii de activare şi în special entropia de activare sînt în perfectă concordanţă cu concluziile deduse pe baza hidratării stării de tranziţie.

WAN, P., MODRO, T. A. şi YATES, K., Can. J. Chem., **58**, nr. 23, 1980, p. 2423—2432.

I.B.

Cinetica şi mecanismul oxidării alcoolilor în prezenţă de Ag^+ de către ionul peroxodisulfat în medii apoase. A fost studiată cinetica oxidării 3-butan-2-olului, 2-metil-3-butan-2-olului, a *n*-butil-alcoolilor şi a alil-alcoolilor, în prezenţa cationului Ag^+, de către ionul peroxodisulfat în medii apoase. S-a constatat că reacţiile sînt de ordinul întîi în raport cu ionul $S_2O_8^{2-}$, de ordinul întîi în raport cu ionul Ag^+ şi de ordinul zero în raport cu substratul. Stoichiometria în cazul 3-butan-2-olului este de 1 : 1 şi variază în cazul 2-metil-3-butan-2-olului. Reacţia de oxidare este inhibată de acetaţi de alil, ceea ce dovedeşte că ea decurge prin intermediul radicalilor liberi sau a ionilor radicalici. Prezenţa sărurilor influenţează negativ viteza reacţiei de oxidare. Produsele de oxidare sînt constituite din aldehidele corespunzătoare alcoolului oxidat. Pe baza comportării cinetice şi a compoziţiei produselor de reacţie determinate experimental a fost propus un mecanism radicalic general al acestor reacţii şi a fost dedusă relaţia de calcul a vitezei de reacţie corespunzătoare.

SRIVASTAVA, S. P., GUPTA, V. K., GUPTA, J. C. şi MAHESHWARI, M. K., J. Indian Chem. Soc., **57**, nr. 8, 1980, p. 797—799.

I.B.

Cu privire la dezactivarea catalizatorului de metanare Ru/Al_2O_3. Procesul de obţinere a metanului din cărbuni, al cărui potenţial a crescut enorm în ultimii ani, constă dintr-o etapă de gazificare, cînd cărbunele reacţionează cu oxigen şi vapori de apă, urmată de o potrivire a raportului H_2/CO la raportul molar 3/1, printr-o reacţie de deplasare. Bioxidul de carbon şi compuşii de sulf sînt îndepărtaţi şi reacţia de metanare îşi urmează cursul. Deşi catalizatorii de metanare comerciali, uzuali, constau din concentraţii ridicate de nichel (25—77%) dispersat pe alumină sau gel de silice, dezvoltarea recentă de catalizatori de ruteniu pe alumină, cu conţinut scăzut de ruteniu (0,5%) a făcut această clasă de catalizatori competitivă, cu tot preţul ridicat al metanului. Studiul autorilor a fost efectuat cu scopul de a obţine ecuaţii de viteză de dezactivare a unui catalizator de 0,5%—greut. Ru pe alumină, în condiţii tipice de reacţie. S-au efectuat două seturi de experienţe, condiţiile fiind: temperatura — 250, respectiv 400°C; presiunea — 3 ata; viteza de curgere volumară în interiorul reactorului — 390, respectiv 225 ml standard/min; raportul molar H_2/CO în interiorul reactorului — 3,7, respectiv, 3,8. A fost aplicată cu succes o nouă metodă pentru discrimare printre modelele cinetice existente pentru reacţia pe catalizatorul proaspăt, ceea ce a permis determinarea separată a parametrilor de dezactivare. Ecuaţia vitezei de dezactivare propusă pare să fie indicată pentru descrierea procesului de dezactivare în condiţiile considerate. Valoarea calculată pentru energia de activare în procesul de dezactivare sugerează un proces de dezactivare controlat, probabil, chimic în care oxidul de carbon are un rol major. Din rezultatele de regresie, se poate deduce însă că regiunea experimentală acoperită în prezentul studiu nu permite să se stabilească în mod definitiv rolul hidrogenului în timpul procesului de dezactivare.

EL-SAWI, M., FORZATTI, P., PASQUON, I. şi VILLA, P., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 11, 1980, p. 833—836.

E.B.

Studii complexe pe catalizatori de nichel Raney. 9. Adsorbţia hidrogenului pe nichel Raney uscat. S-a studiat adsorbţia hidrogenului pe nichel Raney uscat, parţial dehidrogenat, prin metode magnetice şi microcalorimetrice dinamice. S-a constatat că conţinutul de hidrogen ridicat al nichelului Raney, în comparaţie cu alţi catalizatori cu nichel este stabilizat de lichidul, în primul rînd apa, care acoperă catalizatorul. Pe catalizator uscat, prin adsorbţii

de hidrogen repetate, se fixează cu un ordin de mărime mai puţin gaz, dar tăria legăturii este mai mare. Hidrogenul determinat prin termodesorbţie (detectabil cu certitudine pînă la 500°K) este desorbit de pe catalizator şi nu provine din reacţiile posibile dintre apă şi metal.

TUNGLER, A., BÉKÁSSY, S., PETRO, J. şi MÁTHÉ, T., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **105**, nr. 1, 1980, p. 73—78.

A.W.

Studii catalitice pe sistemul nichel-mordenit. Sitele moleculare s-au impus din ce în ce mai mult drept catalizatori pentru procese petrochimice, datorită caracteristicilor lor structurale: volumul porilor este foarte mare, diametrul porilor corespunde cu dimensiunea moleculelor, un număr mare de cationi sînt înglobaţi în structura cristalină. Zeoliţii mordenitici sînt foarte preţioşi, atît datorită structurii lor tubulare bidimensionale, cît şi datorită stabilităţii lor ridicate şi a selectivităţii lor pentru molecule de dimensiuni 5,81 × 6,95 Å.

Catalizatorul de nichel pe mordenit a fost preparat din mordenit de sodiu prin schimb ionic, ceea ce conduce la o bună dispersie a ionilor de nichel. Pentru evaluarea proprietăţilor catalitice ale nichel-mordenitului preparat au fost efectuate reacţii test de hidrogenare a benzenului şi de dehidrogenare a ciclohexanului la diferite temperaturi pe un domeniu larg de presiuni parţiale a hidrogenului. Au fost calculate energiile de activare şi activitatea catalizatorului. Rezultatele au fost comparate cu cele obţinute pe alţi catalizatori de nichel. Au fost efectuate spectre de rezonanţă electronică de spin a catalizatorilor mordenitici.

NARAYANAN, S., J. Indian Chem. Soc., **57**, nr. 7, 1980, p. 724—727.

I.B.

Otrăvirea şi modificarea catalizatorilor de argint în procesul de producere a formaldehidei din metanol. S-a cercetat influenţa unei serii de substanţe anorganice prezente pe suprafaţa catalizatorilor de argint asupra variaţiei randamentului de obţinere a formaldehidei în procesul de dehidrogenare oxidantă a metanolului. S-a stabilit că următoarele substanţe au o acţiune favorabilă asupra randamentului procesului catalitic: beriliu, zirconiu, zinc, cupru, cadmiu, aluminiu, antimoniu, bisulfura de carbon, fosfor. Otrăvirea catalizatorului este produsă de: staniu, mangan, fier, calciu, sodiu, titan, cobalt, nichel, magneziu, acid clorhidric, siliciu, potasiu. Acţiunea modificatoare a impurităţilor a fost interpretată cu ajutorul teoriei statistice a blocării suprafeţei catalizatorului.

SZUSTAKOWSKI, M., Przem. Chem., **59**, nr. 11—12, 1980, p. 610—612.

G.G.

Utilizarea catalizatorilor pe bază de trifluorură de bor în reacţia de alchilare a izopentanului cu etilena. Catalizatorul cel mai utilizat în reacţia de alchilare a izopentanului cu etilena este $AlCl_3$ în prezenţa de HCl gazos. În vederea înlocuirii acestui catalizator, a cărui folosire ridică o serie de probleme legate de coroziunea aparaturii, s-au studiat catalizatorii obţinuţi prin saturarea acizilor fosforici cu BF_3, de tipul $H_3PO_4 \cdot BF_3$ şi $H_4P_2O_7 \cdot 2BF_2$. Rezultate optime în reacţia de alchilare s-au obţinut folosind un catalizator preparat prin saturarea acidului ortofosforic cu anhidridă fosforică şi BF_3, la presiunea ambiantă.

GLOZŞTEIN, A.I., SIDOROV, V. A., POLEAKOV, S. A. şi KALAŞNIK, T. F., J. Pricl. Him., **53**, nr. 12, 1980, p. 2 714—2 717.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Îmbogăţirea şi determinarea spectrofotometrică a urmelor de crom (VI) sub formă de complex cu difenilcarbazidă pe o răşină mixtă preparată dintr-un anionit şi un cationit fin divizaţi. Articolul se ocupă de o metodă nouă, rapidă şi sensibilă, de colorimetrie pe schimbători de ioni, pentru determinarea unor urme de crom (VI). Ea constă într-o concentrare prealabilă a cromului (VI), sub formă de complex cu difenilcarbazidă, pe o răşină mixtă anionică şi cationică. (S-a lucrat cu răşini macroreticulare de tip Amberlyst 15 şi A-26 în forma RSO_3H, respectiv $RN(CH_3)_3Cl$, fin divizate.) Cationitul fin divizat colectează rapid complexul crom (VI)-difenilcarbazidă şi formează cu anionitul un material precipitat. Răşina coagulată este apoi separată prin filtrare şi stratul subţire de răşină colorată rezultat prin filtrare este supus direct măsurătorilor spectrofotometrice. Pentru reducerea interferării ionilor străini se extrage cromul (VI) cu tributilfosfat după care urmează o extracţie cu apă, a cromului (VI) din faza organică.

OHZEKI, K., SAKUMA, T. şi KAMBARA, T., Bull. Chem. Soc., Japan., **53**, nr. 10, 1980, p. 2878—2880.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a wolframului în concentratele de molibden. În cazul determinării spectrofotometrice a wolframului în materiale care conţin molibden, intervine necesitatea separării celor două metale sau a mascării molibdenului cu reactivi speciali, după o reducere prealabilă a M^{6+} la o valenţă inferioară. Autorii au pus la punct o nouă metodă de analiză, mai simplă, bazată pe complexarea wolframului cu morina sau cu violet de pirocatehină, în prezenţa molibdenului. Fotometrarea se face la $\lambda = 580$ nm. Metoda este rapidă şi suficient de precisă.

LEBEDEVA, L. I. şi VAISBERG, A. S., Zav. Lab., **47**, nr. 1, 1981, p. 21—22.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică a microcantităţilor de arsen în aur şi argint afinat. A fost elaborată o nouă metodă de determinare a arsenului în Au şi Ag pure, bazată pe extracţia prealabilă a elementului principal cu sulfura de dibutil în toluen. Reactivul de extracţie folosit prezintă o mare selectivitate faţă de aur în soluţii de acid clorhidric şi faţă de argint în soluţii de acid azotic. În continuare, se complexează arsenul cu dietilditiocarbaminat şi se fotometrează proba. Metoda este caracterizată printr-o bună reproductibilitate şi prin suficientă precizie.

TAIURSKI, V. A., SEDÎH, T. P., KUDREAVINA, A. K. şi PRONIN, V. A. Zav. Lab. **47**, nr. 1, 1981, p. 18—19.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Un studiu potenţiometric cu privire la formarea complecşilor dintre ionul de argint (I) cu glicină şi α-alanină în soluţie apoasă. Autorii au examinat reacţiile de formare a complecşilor ionului de argint (I) cu glicină şi α-alanină, în domeniul de *p*H cuprins între 2 şi 11, în soluţii apoase şi la 25°C, mediul ionic fiind constant (3 mol · dm^{-3} $LiClO_4$). Ei au constatat că la valori mici de *p*H rezultă complecşi de tip $AgHL^+$ în care ionul de argint este coordinat cu grupa carboxil a ligandului respectiv: $Ag^+ + HL = AgHL^+$, în care L reprezintă amino-acidul. La valori medii de *p*H rezultă complecşi de tipul AgL şi AgL_2^- din reacţiile $Ag^+ + L^-$ şi $AgL + L^- = AgL_2$ în care ionul de argint din complex este coordinat cu grupa amino din ligand. Există şi o interacţiune între ionul de argint şi grupa carboxil din complex, care este însă prea slabă ca să poată fi luată în considerare. La valori mari de *p*H se formează complecşi de tip $Ag(OH)L^-$, din reacţia: $AgL + H_2O = Ag(OH)L^- + H^+$.

OHTAKI, H., ZAMA, M., KOYAMA, H. şi ISHIGURO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 10, 1980, p. 2865—2867.

E.B.

Descompunerea termică a fluorurii de grafit. 1. Produsele de descompunere a fluorurii de grafit, $(CF)_n$, în vid. Descompunerea termică a fluorurii de grafit conduce la carbon amorf şi perfluorocarburi, viteza reacţiei fiind exprimată de ecuaţia Avrami-Erofeyev: $-\ln(1-\alpha) = (kt)^n$, unde α este fracţia descompusă, k — constanta de viteză şi n — creşterea nucleului. Se crede că descompunerea are loc bidimensional în jurul unor centre active sau nuclee şi că reacţia se produce autocatalitic. Nu s-a postulat, însă, un mecanism detaliat al descompunerii. În lucrarea lor, autorii au urmărit descompunerea $(CF)_n$ în vid, cu ajutorul

analizei elementare şi analizelor de gaze. De asemenea au măsurat cristalinitatea $(CF)_n$ parţial descompuse. Ei au constatat că raportul atomic fluor/carbon al produsului gazos iniţial dezvoltat la descompunere este de circa 2, ceea ce înseamnă că produsul este CF_2 sau C_2F_4. Din el rezultă apoi diferite alte produse într-o reacţie secundară. La descompunerea $(CF)_n$, fiecare al doilea strat poate fi considerat intercalat, iar celelalte straturi drept straturi de grafit. După eliberarea straturilor intercalate, spaţiile între straturi ale grafitului rezidual descresc la cele ale grafitului original.

WATANABE, N., KOYAMA, S. şi IMOTO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 10, 1980, p. 2731—2734.

E.B.

Cercetarea ortofosfaţilor pămînturilor rare la temperaturi ridicate. S-au studiat transformările termice pe care le suferă ortofosfaţii pămînturilor rare la temperaturi ridicate (1073—1473°) şi s-a stabilit că aceştia se disociază, descompunerea termică fiind însoţită de punerea în libertate a anhidridei fosforice. În seria pămînturilor rare, evaporarea P_2O_5 avansează progresiv de la lantan către luteţiu. Pe baza experimentală, au fost construite diagramele de echilibru ale sistemelor $SmPO_4$, Nd_3O_3—$NdPO_4$, Tb_2O_3—$TbPO_4$.

RUANE, A., SERRA, J. J., ALLAF, K. şi ORLOVSKI, V. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 1, 1981, p. 104—109.

G.G.

Procedeu cu plasmă pentru obţinerea manganului cu un grad înalt de dispersie. S-au cercetat condiţiile de producere a manganului metalic cu un grad de dispersie ridicat prin reducerea unui amestec de oxizi de mangan (Mn_2O_3, Mn_3O_4 şi MnO_2) cu amoniac, butan sau hidrogen, într-un plasmotron. Din calcule termodinamice a rezultat că temperatura optimă pentru realizarea procesului este de 3 500—4 000 °K. Efectuînd reducerea oxizilor de mangan cu o puritate de 99,9% într-un plasmotron (se dă schema utilajului), s-a obţinut mangan metalic în stare de pulbere fină, cu o suprafaţă specifică pînă la 78 m^2/g, (particule sub 0,1 microni), la un randament al procesului de 53%.

VISOKOV, G., GHERASIMOV, N. şi OLIVER, D., Him. Ind. (Sofia), nr. 9, sept. 1980, p. 408—409.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Obţinerea peliculelor de Cd Sn As_2 prin procedeul epitaxiei în faza lichidă. Prin proprietăţile sale electrice şi optice Cd Sn As_2 constituie unul dintre cele mai interesante materiale semiconductoare de tipul $A^{II}B^{IV}C_2^V$. A fost pusă la punct o metodă de obţinere a peliculelor de Cd Sn As_2 pe un suport orientat din acelaşi material, prin metoda creşterii peliculelor din soluţii lichide de topituri a componentelor respective, dizolvate în bismut topit, plumb topit sau într-un aliaj eutectic plumb-bismut, la temperatura de lucru de 330—500°C. Peliculele obţinute, cu o grosime de 0,7—1 mm, erau monocristaline, avînd conductibilitatea de tipul *n* şi *p*.

DANILOV, V. I. şi KARPOVICI, I. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 1, 1981, p. 14—16.

G.G.

Sinteza şi studiul luminoforilor pe bază de oxisulfură de ytriu. Oxisulfurile de lantan, ytriu şi gadoliniu, activate cu terbiu, se folosesc ca luminofori în ecranele transformatorilor optico-electronici şi în medicină. Principala calitate a ecranelor cu peliculă de $Y_2O_2S—Tb^{3+}$ constă în faptul că acestea nu necesită suprapunerea unei pelicule speciale de sensibilizare. Luminoforii de tipul arătat au fost sintetizaţi dintr-un amestec de carbonat de sodiu, sulf elementar, fluorură de litiu şi oxid de ytriu, care s-a sinterizat la temperatura de 1373—1473°K, timp de 60—90 minute. Au fost determinate caracteristicile optice ale probelor obţinute şi influenţa impurităţilor asupra luminoforilor cercetaţi.

MANAŞIROV, O. I., SMIRDOVA, N. I., SEMIHOVA, E. P. ş.a., Izv. Akad. Nauk, Neorg. Materiali, 17, nr. 1, 1981, p. 135—139.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza unor coloranţi antrachinonici disperşi. Coloranţii antrachinonici disperşi, folosiţi iniţial pentru fibre de acetat, sînt acuma utilizaţi pentru un domeniu larg de tipuri de fibre, ca: poliamide, poliesteri, triacetaţi şi acrili. Pentru sinteza unor asemenea coloranţi, 1-hidroxi- şi / sau 1-aminoantrachinone sînt supuse unei reacţii, în mediu alcalin, cu formaldehidă sau formaldehidă/amine alifatice cînd rezultă 9,10-antracendioli 2-(hidroximetil)- sau 2-(aminometil)-substituiţi. Aceştia sînt supuşi unei reacţii reedox intramoleculare cu formare de antrachinone metilsubstituite corespunzătoare. Dacă reacţia este întreruptă prin oxidare, se formează (hidroximetil) — sau (aminometil) antrachinone. Interacţiunea unor compuşi carbonilici cu 1-amino-2-(hidroximetil) antrachinona sau derivatul ei 4-bromurat, în prezenţă de acid clorhidric diluat drept catalizator, conduce la derivaţi de 1,3-oxazină. Grupa metilenică în poziţia 2 din ciclul 1,3-oxazinei este foarte reactivă şi reacţionează cu compuşi carbonilici formînd derivaţi de 2-arilmetilene corespunzători. Oxidarea derivaţilor de dimetiloxazine conduce la dialdehide corespunzătoare, care pot reacţiona cu amine aromatice formînd baze Schiff. Atomul de brom din poziţia 6 a derivaţilor de 1,3-oxazine poate fi înlocuit cu amine aromatice formînd coloranţi de dispersie de culoare albastră. Sînt indicate unele caracteristici spectrale pentru derivaţi ai (hidroximetil)antrachinonelor, derivaţi ai 1,3-oxazinelor, 2-arilmetilen-1,3-oxazine şi antra(1,2-d)(1,3) oxazin-7,12-dione.

METWALLY, S. A. M., YOUSSEF, M. S. K. şi YOUNES, M. I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 10, 1980, p. 3007—3011.

E.B.

Noi compuşi de coordinare ca fotosensibilizatori posibili pentru izomerizarea de valenţă a norbornadienei la cvadriciclenă. Conversia fotoasistată a norbornadienei (NBD) la cvadriciclenă (C), cuplată cu reacţia catalizată de întuneric, este sugerată ca un sistem foarte promiţător pentru conversia energiei solare în căldură. Întrucît nu există o suprapunere între spectrul de absorbţie al norbornadienei şi spectrul de radiaţii solare, fotoconversia directă NBD→C este împiedicată şi prezenţa unui sensibilizator devine obligatorie. În lucrarea lor, autorii au testat un număr de compuşi de coordinaţie drept fotosensibilizatori pentru izomerizarea de valenţă a NBD la C, şi anume: $Fe(CO)_3(NO)_2$, $Fe(CO)(NO)_2(PPh_3)$, $Fe(NO)_2(PPh_3)_2$, IrCl $(CO)(PPh_3)$ (unde Ph_3 = fenil), $Cr(bpy)_3^{3+}$ (unde bpy = = 2,2'-bipiridină), $Rh(phen)_3^{3+}$ (unde phen = 1,10-fenantrolină) şi UO_2^{2+}. Toţi aceşti compuşi au fost aleşi în vederea explorării diferitelor mecanisme de reacţii, dar nici unul din ei nu conduce la producerea unor cantităţi practice de cvadriciclenă. Acest fapt sugerează că izomerizarea NBD→C poate fi realizată numai cu sensibilizatori foarte specifici (ca de exemplu, compuşi de Cu^I).

JURIS, A., SANDRINI, D. şi RANCATI, E., Chim. Ind. (Milano), 62, nr. 11, 1980, p. 837—842.

E.B.

Transformarea directă a acizilor carboxilici în esteri tiolici în prezenţa diclorfosfaţilor de fenil. Esterii tiolici constituie o grupă funcţională care uşurează formarea legăturilor carbon—carbon, fiind folosiţi în prepararea unui mare număr de compuşi organici. Importanţa crescîndă a esterilor tiolici în sintezele organice au stimulat cercetări intense pentru ameliorarea metodelor lor de obţinere direct din acizi carboxilici. Astfel a fost studiată iniţial condensarea acizilor carboxilici cu tiolii în prezenţa diclorurii de N,N-dimetilfosfamidă. S-a constatat, însă, că diclorfosfaţii de fenil sînt agenţi superiori de condensare a acizilor carboxilici, atît din punct de vedere al randamentului, cît şi din punct de vedere al disponibilităţii şi al preţului de cost.

LIU, H. J. şi SABESAN, S. I., Can. J. Chem., 58, nr. 23, 1980, p. 2645—2648.

I.B.

Reacţiile etilendiaminei şi ale etanolaminei cu esteri şi cetone acetilenici. Etilendiamina (IIa) reacţionează cu metil-3-aril-propinoaţii (IIIa-c) şi aril-(2-fenil-etinil) cetonele (VIa, b), dînd amidele N,N'-etilenbis-(3-aril-propionice (IVa-c) şi, respectiv, (Z,Z)-N,N'-etilenbis(3-amino--1-aril-3-fenil-2-propen-1-onele (VIIa, b) corespunzătoare. Totuşi, IIa şi IIIa în exces dau amida N-(2-amino-etil)-3-fenilpropinoică (V). În mod similar, etanolamina (IIb) dă cu esterul (IIIb) amida N-(2(hidroxietil)-3-(*p*-clorfenil)propionică (VIII), iar cu cetonele (VIa, b), (Z)-3-amino-1-aril--N-(2-hidroxietil)-3-fenil-2-propen-1-onele corespunzătoare (IXa, b).

BASYOUNI, M. N. şi FOULI, F. A., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **105**, nr. 3, 1980, p. 235—239.

A. W

Merostabilizarea în ioni radicali, tripleţi şi biradicali a intermediarilor cetonelor aromatice. Au fost determinate potenţialele de reducere şi energiile stării de triplet a unei serii de 18 benzofenone substituite simetric şi asimetric. Pe această bază s-a încercat deducerea unei corelaţii între aceşti parametri şi constantele de substituienţi Hammett. Cele mai bune rezultate au fost obţinute prin corelarea datelor cu o funcţie de doi parametri dedusă din constantele Hammett şi din variaţia stabilităţii radicalilor liberi. S-au observat deviaţii importante în raport cu comportamentul normal al benzofenonelor substituite, atribuite unei merostabilizări a speciilor radicalice. S-a propus un model empiric de evaluare a importanţei acestui efect. Pentru a determina efectele substituienţilor asupra potenţialelor de reducere şi a energiilor de triplet a fost necesar să se calculeze energiile orbitalilor moleculari ale benzaldehidelor substituite în poziţiile *meta* şi *para*.

LEIGH, W. J., ARNOLD, D. R., HUMPHREYS, R. W. R. şi WONG, P. C., Can. J. Chem., **58**, nr. 23, 1980, p. 2 537 — 2 549.

I.B.

Controlul stereoelectronic în formarea acetalilor. Este prezentată ciclizarea, în medii acide, a hidroxi-propil-metoxi-tetra-hidropiranilor biciclici A şi monociclici B. La temperatura ambiantă compuşii A conduc la formarea unui acetal triciclic *cis* C. În prezenţa unui reflux, compusul C formează un amestec de acetali triciclici *cis* C în proporţie de 45% şi *trans* D 55%. Compuşii B la temperatura camerei se transformă într-un amestec la echilibru de acetali biciclici *cis* E 55% şi *trans* F 45%. Formarea specifică a compusului C din A dovedeşte că formarea acetalului este controlată de efecte stereoelectronice. Efectul anomer poate fi evaluat din analiza amestecului la echilibru de compuşi C şi D. Valoarea determinată de autori de 1,5 kcal/mol concordă cu rezultatele prezentate anterior de Descotes.

BEAULIEU, N., DICKINSON, R. A. şi DESLONGCHAMPS, P., Can. J. Chem., **58**, nr. 23, 1980, p. 2 531—2 536.

I.B.

Studii stereochimice, 38. Hetero cicluri saturate. 14. Sinteza şi analiza conformaţională a *cis*- şi *trans*-tetrametilentetrahidro-N-metil- şi -N-benzil-1,3-oxazinelor stereoizomere. *Cis*- şi *trans*-2-Metilaminometil- şi--benzilaminometil-1-ciclohexanolul (I-4), cît şi *cis*- şi *trans*-2-hidroximetil-1-metil-amino- şi -benzilamino-ciclohexanul (5—8) au fost puşi să reacţioneze cu *p*-nitrobenzaldehida, rezultînd 2-*p*-nitrofenil-3-metil- şi 3-benzil-*cis*- şi *trans*-5,6--tetrametilenperhidro-1,3-oxazine (9—12) şi 2-*p*-nitrofenil-3-metil- şi 3-benzil-*cis*- şi *trans*-4,5-tetrametilenperhidro-1,3-oxazinele (13—16). Pe baza studiilor spectroscopice de ^{1}H-RMN şi ^{12}C—RMN s-a stabilit conformaţia favorizată a compuşilor 9—16. Spre deosebire de conformaţia favorizată a omologilor *cis* conţinînd o grupă NH în heterociclu, examinaţi anterior, la care s-a constatat că grupa NH ataşată inelului ciclohexanic este în poziţie axială, în cazul compuşilor *cis* 13 şi 15, grupele N-metil şi N-benzil ataşate inelului ciclohexanic au fost găsite în poziţie ecuatorială. În conformaţia favorizată a izomerilor *cis* 9 şi 11, atomul de oxigen din inelul heterociclic este din nou în poziţie axială.

GERA, L., BERNÁTH, G. şi SOHÁR, P., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **105**, nr. 4, 1980, p. 293—302.

A.W.

Studiul proprietăţilor mecanico-reologice ale reţelelor sterice polimere. 1. Autorii au efectuat determinări mecanice sistematice (comprimări unidirecţionale) pe hidrogeluri de alcool polivinilic reticulate chimic. S-a studiat dependenţa caracteristicilor mecanice de concentraţia soluţiei iniţiale de polimer, de gradul de reticulare, de natura chimică a agentului de reticulare, de mediul de reticulare şi de modificarea chimică a catenei de polimer. Din aceste cercetări a reieşit că eficacitatea reticulării creşte cu concentraţia soluţiei de polimer, respectiv, în cazul aceleiaşi concentraţii a polimerului, cu mărirea gradului de reticulare. Utilizarea unui solvent mai bun din punct de vedere termodinamic, reticularea cu un agent cu catena mai lungă, respectiv în cazul copolimerilor, micşorarea conţinutului de acetal al catenelor, acţionează de asemenea favorabil asupra retit culării. Autorii au stabilit că coeficientul $k_1 \quad \nu_{el}^{*} q_0^{2/3}$, care, conform teoriei, ar trebui să fie constant pentru un sistem dat, creşte considerabil cu fracţiunea volumetrică a polimerului, precum şi că valoarea factorului topologic $k_1 \; q_0^{2/3}$ este independentă de gradul de reticulare.

HARKOY, F. şi NAGY, M., Magy. Kém. Folyóirat, **86**, nr. 12, 1980, p. 535—542.

A.W.

Noi substanţe chemoterapeutice nitroheterociclice active faţă de specii de tricomonade rezistente la 5-nitroimidazoli. În articol se descriu sintezele a patru derivaţi ai unei grupe de 2-imidazolilchinazoline 4-substituite. Sintezele au fost efectuate prin analogie cu cele ale 5-nitro-2-furil- respectiv 5-nitro-2-tienil-chinazoline, care manifestă activitate chemoterapeutică. În prima etapă se efectuează condensarea acidului antranilic cu 5-nitro-2-imidazolil-carbiminoetileter, cu formare de chinazolone, prin a căror clorurare cu $PCl_5/POCl_3$ rezultă 4-clorchinazoline, materia primă pentru reacţiile cu amine şi tioli. Studii experimentale au indicat că cei patru compuşi noi, sintetizaţi, sînt activi faţă de specia rezistentă de Tritrichominas foetus cum şi faţă de specia, rezistentă faţă de metronidazol, de Trichomonas vaginalis. Eficacitatea comparativă a acestor compuşi şi metronidazolului a fost stabilită prin studii cu specii de T. vaginalis sensibile la metranidazol.

MEINGASSNER, J. G., NESVADBA, H. şi MIETH, H., Arzneim.-Forsch., Drug Res., **31(I)**, nr. 1, 1980, p. 6—8.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Descoperiri recente în domeniul omogenizării sub presiune înaltă. Omogenizarea sub presiune se aplică ca o tehnică de diviziune, mai ales la prepararea de emulsii fine de lichide nemiscibile sau la dispersia de solide insolubile într-o fază lichidă continuă. Acest efect se realizează printr-o presiune de 50—700 bar, cu ajutorul unei pompe cu pistoane, puternice, după care această presiune se destinde în spaţiul mic format în ceea ce se numeşte „clapetă de omogenizare". Sînt descrise caracteristicile omogenizării sub presiune, în special relaţia dintre mărimea particulelor, presiunea de omogenizare şi compoziţia fazei disperse. După aceea se precizează mecanismul care cauzează ruptura globulelor sau aglomeratelor: şoc, laminare, turbulenţă, cavitaţie. Se arată că omogenizarea creată prin cavitaţie poate fi mult îmbunătăţită dacă se adoptă o anumită geometrie care determină o scurgere specifică. În acest scop se poate folosi clapetul Micro-Gap (M—G), care este descris detaliat. În final sînt arătate aplicaţiile specifice ale omogenizării sub presiune înaltă.

LECLUSE, W. J., Chim. Ind. (Milano), **62**, nr. 11, 1980, p. 845—850.

E.B.

Un reactor cu amestecare de mai multe faze pentru transformări neizoterme şi heterogene de procese. La o serie de reacţii chimice, interesante din punct de vedere industrial, masa de reacţie îşi schimbă starea de agregare odată cu înaintarea conversiei. La realizarea în prac-

tică a unor asemenea procese se ivesc, însă, o serie de dificultăţi chimice şi tehnologice. Drept contribuţie la stăpînirea, din punct de vedere al tehnologiei reacţiei, a unor asemenea desfăşurări complicate a reacţiei, a fost dezvoltat un principiu nou de acţionare a unui reactor, care a fost probat pe exemplul unei polimerizări radicalice de monomer în cazul acrilonitrilului şi acrilatului de metil. Sînt descrişi construcţia şi modul de funcţionare în cazul unui reactor cu amestecare de mai multe faze, precum şi realizarea industrială a principiului unui reactor cu amestecare de mai multe faze ca reactor de laborator discontinuu. Pe baza verificării capacităţii unui reactor cu amestecare de mai multe faze pentru polimerizarea heterogenă de acrilonitril şi acrilat de metil s-a dedus posibilitatea pentru realizarea unui procedeu pentru obţinerea unor soluţii de filare.

PIPPEL, W. şi ENGLER, J., Chem. Tech. (Leipzig), 32, nr. 12, 1980, p. 618—621.

E.B.

Hidrodinamica hidrociclioanelor. Elaborarea metodelor de calcul, necesare pentru determinarea indicilor proceselor de separare a materialelor în hidrocicloane, implică cunoaşterea vitezelor de repartiţie a curenţilor de lichid în aceste aparate. În acest scop, autorii au utilizat metoda de electrodifuziune, bazată pe măsurarea intensităţii curentului electric produs de reacţia electrochimică într-o soluţie de electrolit formată din $[K_3Fe(CN)_6]$ $[K_4Fe(CN)_6]$. Au fost determinate valorile vitezelor tangenţiale ale curenţilor de lichid formaţi în hidrocicloane, în funcţie de parametrii constructivi ai aparatului şi au fost deduse expresiile matematice care intervin în proiectarea hidrocicloanelor.

KUTEPOV, A. M., TERNOVSKI, I. G. şi KUZNEŢOV, A. A., J. Pricl. Him., 53, nr. 12, 1980, p. 2676—2681.

G.G.

Studiul aparatelor hidrodinamice cu regim spumant, cu diferite tipuri de umplutură în suspensie. În ultimii ani s-a extins utilizarea în tehnologia chimică a aparatelor cu diferite tipuri de umpluturi, în special cu umplutură sferică, care funcţionează în regim spumant. Deoarece pînă în prezent nu s-a cercetat în mod suficient influenţa formei pe care o are umplutura asupra eficienţei aparatului, autorii au efectuat un studiu comparativ, folosind aparate cu regim de lucru turbulent, cu formare de spumă, în care s-au introdus umpluturi de diferite tipuri (bile uşoare din polipropenă, bile grele din cauciuc, bile din dauciuc cu protuberanţe, cilindri din cauciuc). Au fost deduse ecuaţiile generalizate care permit efectuarea calculelor termodinamice complete pentru reactoare cu diferite tipuri de umplutură, cu regim de lucru spumant.

TARAT, E. I., MOISEEV, V. F., TKACI, G. A. şi SMOLEAK, V. D. J. Pricl. Him., 53, nr. 12, 1980, p. 2707—2710.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Utilizarea schimbătorilor de ioni lichizi în tehnologia chimică. Se prezintă principalele categorii de schimbători de ioni (cationiţi şi anioniţi) lichizi, care îşi găsesc o aplicare variată în diferite procese din tehnologia chimică. Printre cationiţii lichizi se numără în primul rînd acizii carboxilici, sulfonici şi organico-fosforici alifatici şi aromatici, cu catena lungă. Cei mai importanţi anioniţi lichizi sînt: aminele alifatice şi aromatice cu catena lungă, primare, secundare şi terţiare, precum şi sărurile cuaternare de amoniu. Principalele domenii de utilizare al schimbătorilor de ioni lichizi sînt procesele de extracţie şi chimia analitică. În prezent, procedeele de obţinere a unor metale prin extracţia cu schimbători de ioni lichizi, au devenit deosebit de actuale, fiind consumatoare mai mici de energie electrică în comparaţie cu alte procedee.

BOGOCZEK, R. şi KONOPKA, J., Przem. Chem., 59, nr. 11—12, 1980, p. 588—590.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Transformările reciproce ale semihidratului şi dihidratului sulfatului de calciu în soluţiile de acid fosforic. După cum se ştie, în prezent producerea acidului fosforic de extracţie, principalul produs intermediar în industria îngrăşămintelor chimice, se realizează fie prin procedeul „semihidrat" (în care oxidul de calciu din minereu se leagă în sulfat de calciu cu o jumătate de moleculă de apă), fie prin procedeul „dihidrat", cînd se obţine gipsul — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. În practică, datorită abaterilor tehnologice, se obţin frecvent deranjamente, datorită formării ambelor forme de sulfat de calciu. Autorii au stabilit că răcirea suspensiilor industriale cu sulfat de calciu pînă la temperaturi sub 80°C duce la transformarea α-semihidratului prezent în ele în dihidrat în condiţii tehnologice neavantajoase, cu obţinerea de produse greu filtrabile. Din contră, ridicarea temperaturii suspensiilor care conţin numai dihidrat sau un amestec de dihidrat şi semihidrat pînă la 90°C, duce la îmbunătăţirea condiţiilor de filtrare.

NAGOLOV, D. G., GULLER, B. D., ZINIUK, R. I., EGOROV, P. A. şi SOKOLOVA, T. A., J. Pricl. Him., 53, nr. 12, 1980, p. 2641—2645.

G.G.

Analiza cauzelor pierderilor de P_2O_5 în procesul industrial de descompunere a materiilor prime fosforoase în prezenţa ionului amoniu. S-a determinat, prin metode statistice, corelaţia dintre cantităţile de P_2O_5 prezente în diferite forme în precipitatul de fosfogips şi modul de desfăşurare a proceselor de descompunere a materiei prime, cristalizare şi spălare a fosfogipsului. Analiza statistică s-a efectuat pe probe care au avut un conţinut de 27—36 % P_2O_5 şi 0—3 % N, deci — în cazul unor mase fluide cu proprietăţi variabile. Pe baza analizei efectuate, s-au introdus în practica industrială o serie de măsuri în vederea reducerii pierderilor de P_2O_5.

GÓRECKI, H., Przem. Chem., 59, nr. 11—12, 1981, p. 616—618.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Hidrogenarea α-metilstirenului în cumen. În procesul de oxidare a cumenului în scopul obţinerii fenolului şi a acetonei se produc cantităţi apreciabile de α-metilstiren, care poate fi recuperat ca produs secundar, sau poate fi hidrogenat în cumen, producînd astfel cantităţi suplimentare de fenol şi de acetonă. Deoarece cererile de α-metilstiren sînt limitate, majoritatea producătorilor de fenol au preferat hidrogenarea α-metilstirenului. În acest scop a fost elaborat un proces în strat fix cu catalizator metalic, uşor de operat şi cu eficienţă economică ridicată. Este prezentată schema acestui proces şi sînt analizate ca variabile temperatura, presiunea, viteza volumară, concentraţia materiei prime, îmbătrînirea catalizatorului, cantitatea de contaminanţi etc. Sînt expuse mecanismul şi cinetica reacţiei de hidrogenare a α-metilstirenului şi pe această bază a fost elaborat un model de reacţie. Rezultatele obţinute cu ajutorul acestui model au fost comparate cu datele din instalaţia pilot şi din cea industrială, constatîndu-se o bună concordanţă, care permite folosirea acestui model în proiectare.

BONACCI, J. C., HECK, R. M., MAHENDROO, R. K., PATEL, G. R. şi ALLAN, E. D., Hydroc. Process, 59, nr. 11, 1980, p. 179—183.

I.B.

MEDICAMENTE

Produse granulate şi tehnologii de granulare. Produsele granulate reprezintă o fază intermediară importantă la obţinerea majorităţii tabletelor farmaceutice. Produsele granulate se prepară dintr-un amestec al medicamentului cu liantul (precum şi alţi suporţi pentru medicamente) prin presare preliminară, granulare prin creştere, granulare în pat fluidizat, uscare prin pulverizare şi alte procedee. Repartizarea liantului în produsul granulat este deter-

minat prin procedeul de obţinere. Produseîe granulate obţinute prin presare preliminară, granulare prin creştere şi uscare prin pulverizare conţin un liant sub formă de particule separate sau dezintegrate, o matrice flexibilă sau un înveliş superficial. Repartiţia liantului determină caracteristicile de compactare ale produselor granulate. Rezistenţa tabletelor este proporţională cu concentraţia liantului la suprafaţa granulei şi forţa de compactare creşte prin legăturile intergranulare atunci cînd granulele au fost realizate prin presare preliminară, granulare prin creştere sau uscare prin pulverizare. Oscilaţii ale repartiţiei liantului duc la diferenţe apreciabile între vitezele de desfacere ale tabletelor.

SEAGAR, H., Chem. Ind. **104**, (XXXIII), nr. 1, 1981, p. 37—41.

A.W.

Eliberarea substanţelor medicamentoase din alifii. Referatul tratează factorii care influenţează asupra rămînerii unui agent activ aplicat pe piele pe suprafaţa acesteia, asupra pătrunderii lui în piele la diverse adîncimi sau asupra trecerii lui prin piele. Aceşti factori sînt clasificaţi în următoarele categorii: caracteristicile pielei, acţiunile preparatului asupra pielei (efectele agentului vehiculant, efectele substanţelor active), caracteristicile preparatelor şi ale substanţelor active (ale agentului vehiculant şi ale substanţelor active). În vederea optimizării preparatelor farmaceutice sub formă de alifii, se precizează că substanţele active pătrund în piele pe trei căi: transglandulare, transfoliculare şi transepidermale şi se discută acestea pe bază fizico-chimică, făcîndu-se apel la legile difuziunii. Se descrie dispozitivul experimental folosit de autor pentru măsurarea eliberării substanţei active din alifii, care este bazat pe modelul cu membrană şi se prezintă principalele rezultate obţinute cu ajutorul acestuia. Prin cîteva exemple se discută parametrii, care influenţează eliberarea substanţei active şi anume, concentraţia ei, mărimea particulelor, umiditatea agentului de vehiculare şi efectele de adsorbţie. Se relevă importanţa metodelor de încercare in vitro pentru practica farmaceutică.

LOTH, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 1, 15 1981, p. 15—19.

A.W.

PETROCHIMIE

Cinetica reformării catalitice. Reacţiile multicomponente care însoţesc procesul de reformare catalitică pot fi caracterizate prin reacţii cu componenţe pure pentru a elucida relaţiile complexe din cadrul unei operaţii industriale. Sînt analizaţi unii factori teoretici care influenţează alegerea practică a parametrilor de care depinde procesul de reformare catalitică şi pe această bază este dezvoltat un model al procesului rezolvat pe calculator. După o prezentare sumară a reacţiilor de reformare catalitică a diferitelor clase de hidrocarburi, sînt expuse relaţiile de calcul a vitezei globale de reacţie şi a constantelor de echilibru ale diferitelor reacţii. În scopul evaluării cît mai exacte a randamentelor şi a profilurilor de temperatură din reactoare, modelul elaborat de autori a luat în considerare şi procese auxiliare. Astfel, modelul este prevăzut cu un bloc de calcul a compoziţiei gazelor de recirculare şi a operaţiei de comprimare a gazelor. Programul include de asemenea subrutine de calcul a economiilor globale ale procesului. Lucrarea se încheie cu o comparaţie între datele practice ale unei instalaţii industriale şi rezultatele obţinute cu ajutorul modelului propus, constatîndu-se o bună concordanţă.

JENKINS, J. H. şi STEPHENS, T. W., Hydroc. Process, **59**, nr. 11, 1980, p. 163—167.

I.B.

Importanţa procedeelor de regenerare pentru utilizarea economică a uleiurilor lubrefiante. Se prezintă principalele procedee de regenerare a uleiurilor lubrefiante, printre care se numără: procedeul de regenerare elaborat recent în U.R.S.S., care permite obţinerea unor produse regenerate de diferite vîscozităţi şi care nu duce la formarea unor deşeuri inutilizabile; procedeul elaborat de firma „Gulf", bazat pe distilare în vid, urmat de hidrogenare la presiune medie; procedeul cehoslovac continuu de regenerare ş. a. În concluzie se arată că aplicarea procedeelor moderne de regenerare a uleiurilor de lubrefiere uzate constituie o cale deosebit de economică de obţinere a unor sortimente noi de uleiuri superioare.

MATEJOVSKY, V., Ropa Uhle, nr. 12, 1980, p. 688—698.

G.G.

COROZIUNE

Modelarea coroziunii în sol. Celula construită de autor pentru cercetări de laborator modelează în mod corect coroziunea în sol. Atît potenţialele de coroziune, cît şi vitezele de coroziune au furnizat date corespunzătoare coroziunii din sol. Potenţialul de coroziune a oţelului este influenţat într-o măsură considerabilă de concentraţia oxigenului. Creşterea concentraţiei oxigenului, determină şi pe aceea a potenţialului de coroziune al oţelului. Experienţele efectuate cu ajutorul modelului au confirmat importanţa rolului oxigenului în procesul de coroziune, dar au arătat în acelaşi timp că viteza efectivă a coroziunii nu poate fi explicată exclusiv prin reducerea oxigenului. Dacă concentraţia ionilor de OH^- depăşeşte 10^{-5} mol/dm^3, viteza de coroziune scade, în schimb anionii Cl^-, NO_3^- şi SO_4^{2-} în concentraţii mici nu influenţează viteza de coroziune într-o măsură sesizabilă la gradul de precizie a determinărilor efectuate. Solubilizarea metalului sub acţiunea polarizării anodice, în condiţiile experimentale, se supune legii lui Faraday. În consecinţă, celula cu aerare măreşte considerabil viteza de dizolvare a metalului pe suprafaţa pusă în contact cu un mediu de coroziune sărac în oxigen a piesei de metal.

KRIVIÁN, L., Korróziós Figyelö, **20**, nr. 6, 1980, p. 237—243.

A. W.

Electrochimia oţelurilor rezistente la coroziune 1. Curbe de polarizare potenţiodinamice. Autorii au constatat că voltamograma ciclică dintre $E_{SCE} = -800$ şi 1400 mV, a oţelului KO 36 curăţat prin polizare, iar apoi ţinut timp de 30 minute, sub un circuit de curent deschis, într-o soluţie conţinînd 0,1 mol/dm^3 Na_2SO_4 şi 0,5 mol/dm^3 H_3BO_5, este bine reproductibilă după primul „sweep" anodic. Pe curbă apar, între dezvoltarea de hidrogen şi de oxigen, trei maxime anodice şi două catodice. Primul vîrf anodic indică, după toate probabilităţile, ionizarea hidrogenului absorbit în metal, dar nu poate fi exclusă cu toată certitudinea nici dizolvarea metalului de bază. De cel de al doilea vîrf, autorii se vor ocupa în cadrul studierii tratamentelor preliminare. Al treilea vîrf marchează formarea filmului de pasivare, a cărui reducere este indicată de cele două maxime catodice, procesul de reducere continuînd, însă, probabil şi în cursul dezvoltării de hidrogen.

VÉRTES, GY., Kórróziós Figyelö, **20**, nr. 6, 1980, p. 232—237.

A.W.

POLUARE. APE REZIDUALE

Îndepărtarea şi recuperarea poluanţilor organici din mediul înconjurător acvatic. 5. Polihidroxistirenul foarte reticulat ca adsorbant polimeric pentru îndepărtarea şi recuperarea ε-caprolactamei din soluţii apoase. ε-Caprolactama este cea mai importantă lactamă folosită în industria chimică. Apele reziduale din procesele industriale conţin anumite cantităţi de lactamă, care în mod obişnuit este tratată cu nămol activat. Acest tratament biologic necesită, însă mult timp şi spaţiu mare. Procesul de adsorbţie folosind un adsorbant polimeric este mai convenabil deoarece face economie de timp şi spaţiu şi face posibilă recuperarea ε-caprolactamei. Autorii au găsit că dintre toţi absorbanţii testaţi, polihidroxistirenul foarte reticulat (răşină PHS) este cel mai adecvat pentru acest scop. Comparaţiile au fost făcute cu patru răşini comerciale provenite de la Rohm şi Haas Co, Philadelphia. Pa, anume Amberlite IR-120B, Amberlite IRC-50, Amberlite XAD-2 şi Amberlite XAD-4. Capacitatea

adsorbanţilor polimerici pentru adsorbţia ε-caprolactamei din soluţii apoase a fost stabilită prin metoda coloanei cu flux continuu, pe două căi: capacitatea pragului de adsorbţie, care se bazează pe cantitatea totală de ε-caprolactamă absorbită înainte ca concentraţia efluentului să crească cu 1 mg/l; capacitatea totală, care a fost determinată cînd cantitatea totală de ε-caprolactamă adsorbită devine apropiată de concentraţia influentului. Adsorbanţii polimerici au fost saturaţi cu ε-caprolactamă prin metoda coloanei cu flux continuu pînă ce concentraţia efluentului devine 1 mg/l. Eluţia ε-caprolactamei din adsorbanţii polimerici a fost condusă cu aceeaşi metodă, folosind metanol drept eluant. A fost urmărită influenţa unor săruri anorganice (clorură de sodiu, clorură de potasiu, clorură de magneziu şi clorură de calciu), precum şi a unor substanţe acide (acid clorhidric) şi alcaline (hidroxid de sodiu) în soluţii apoase asupra capacităţii pragului de adsorbţie a adsorbanţilor polimerici pentru adsorbţia ε-caprolactamei. ε-Caprolactama a fost apoi concentrată la 10—30 g/l soluţie. Se discută mecanismul adsorbţiei ε-caprolactamei pe răşina PHS.

KAWABATA, N. şi TAKETANI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, nr. 10, 1980, p. 2986—2989.

E.B.

Tratarea biologică a apelor reziduale. În proiectarea instalaţiilor moderne de tratare biologică a apelor reziduale trebuie să se ia în considerare o serie de factori tehnico-economici, dintre care cei mai importanţi ar fi: minimizarea consumului de energie şi a costurilor de operare, reducerea la maximum a emanaţiilor nocive, compactizarea instalaţiilor etc. Pentru realizarea acestor deziderate au fost proiectate şi realizate injectoare speciale de eficienţă ridicată pentru aerarea apelor reziduale şi pentru tratarea lor în tancuri şi bazine acoperite. Aceste injectoare noi sînt foarte avantajoase datorită utilizării optime a oxigenului atmosferic, ceea ce reduce consumul de energie şi costurile de operare. Tancurile de tratare nu mai necesită părţi mobile şi astfel se reduc cheltuielile de întreţinere. Nivelul lichidului în tancuri este ridicat, ceea ce serveşte la compactizarea instalaţiei şi la reducerea excavaţiilor. Procesul poate fi uşor adaptat pentru diferite debite de ape reziduale şi cantităţi variabile de poluanţi. Sînt prezentate rezultatele practice obţinute în tratarea unor ape reziduale din R. F. G.

DIESTERWEG, G. şi PASCIK, I., Hydroc. Process. 59, nr. 11, 1980, p. 191—195.

I.B.

Stadiul actual al cercetărilor privind indepărtarea azotaţilor şi azotiţilor din apele reziduale industriale prin procedeul denitrificării biologice. Procedeele de biodenitrificare constau, în esenţă, în reducerea prin dezasimilare a azotaţilor şi azotiţilor pînă la azot gazos sau oxizi de azot. În decursul acestui proces, azotaţii au rolul de acceptor final de electroni în decursul oxidării substratului organic de către bacterii anaerobe. Printre bacteriile denitrifiate se numără: Triobacillus denitrificans, Aerobacter denitrificans, Clostridium perfringens ş. a. În articol se prezintă principalele procedee de denitrificare biologică aplicate pe plan mondial şi se dau date comparative privind eficienţa acestora.

DOMKA, F., JUSZCZAK, A. şi SZULCZYNSKI, M., Chemik, (R.P.P.), 33, nr. 12, 1980, p. 360—367.

G.G.

DIVERSE

Unde electromagnetice de suprafaţă; aplicarea lor în spectroscopia Raman. Sînt prezentate proprietăţile undelor electromagnetice de suprafaţă, care se propagă ca unde în interfaţa de separaţie a două medii dielectrice semi-infinite şi sînt descrise metodele de excitaţie şi de detecţie a acestora. Dintre metodele folosite în studiul suprafeţelor sînt citate: elipsometria, care se bazează pe polarizarea luminii reflectate; metoda măsurătorilor fotometrice pentru care se efectuează în general două măsurări a intensităţii luminii prin reflexie; metoda măsurării reflectivităţii în funcţie de frecvenţă, din care se calculează constanta dielectrică cu ajutorul relaţiilor Kramers-Krönig. Toate aceste metode permit evaluarea parametrilor straturilor subţiri, care influenţează undele electromagnetice de suprafaţă. Se subliniază interesul particular al aplicării acestor unde în spectroscopia Raman. Diferitele metode prezentate au avantaje şi dezavantaje unele în raport cu celelalte şi în funcţie de natura concretă a problemei de studiat se va alege metoda cea mai eficientă.

LEVY, Y., Can. J. Phys., **58**, nr. 11, 1980, p. 1525—1537.

I.B

Analiza, caracterizarea şi petrografia cărbunelui. În ultimul timp cărbunele a devenit obiectul multor studii efectuate în scopul valorificării lui cît mai eficiente. Astfel au fost elaborate diverse programe de studii rafinarea cărbunelui cu solvenţi, tratarea cărbunelui cu hidrogen pentru obţinerea de materii prime organice lichide, gazificarea cărbunelui pentru furnizarea de curent electric etc. Atît pentru clasificarea cărbunilor, cît şi pentru stabilirea eficienţei aplicării acestora, este necesară cunoaşterea proprietăţilor cărbunilor. Pentru aceasta sînt prezentate determinările curente care se efectuează pentru caracterizarea cărbunilor şi parametrii principali care pot fi evaluaţi din acestea. Este analizată de asemenea şi clasificarea cărbunilor din punct de vedere petrografic, indicîndu-se modalităţile de stabilire a domeniului lor de aplicaţii pe baza analizei microscopice a granulelor de cărbune.

PETRAKIS, L. şi GRANDY, D. W., J. Chem. Educ., **57**, nr. 10, 1980, p. 689—694.

I.B.

Metodă de control a combustiei gazelor în cuptoare industriale. Cuptoarele industriale pot fi alimentate cu gaze de compoziţii diferite, modificarea compoziţiei elementare a acestora influenţînd direct cantitatea de căldură degajată, coeficientul de exces de aer şi limitele de stabilitate ale flăcării. De aceea este necesar un sistem de control al arderii, care să ajusteze parametrii de operare în funcţie de natura gazelor combustibile. Sistemul de control propus de autori este constituit dintr-un arzător cu flacără izolată şi o secţie calorimetrică. Arzătorul de control este alimentat cu combustibil şi aer în aceeaşi proporţie ca şi sistemul de ardere principal. Micşorarea puterii calorifice a combustibilului, semnalată de secţia calorimetrică, conduce automat la mărirea debitului de gaze combustibile pentru asigurarea unei sarcini termice constante. Au fost efectuate numeroase încercări cu arzătorul de control pentru stabilirea unei corelaţii între temperatura rezultată prin ardere şi raportul aer/combustibil pentru gaze cu puteri calorifice diferite.

NOIR, D., Riv. Comb., **34**, nr. 7—8, 1980, p. 292—296.

I.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; de vînzare la librăriile din ţară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.
Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

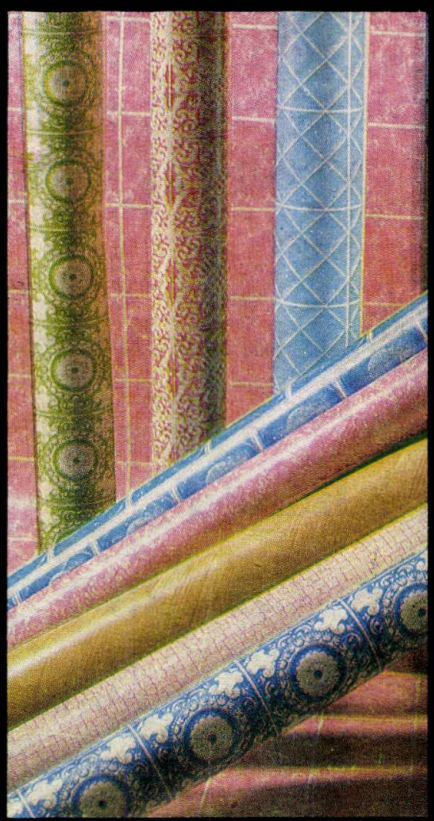
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

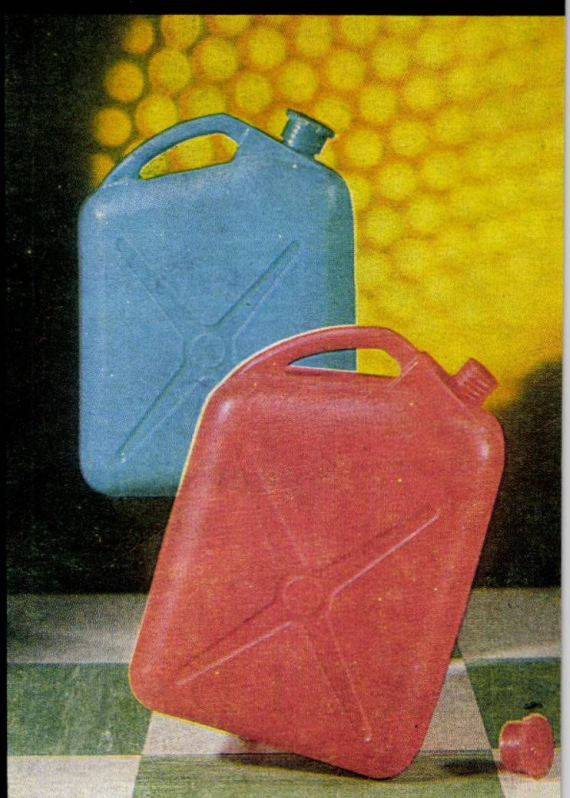
Index 44304

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*





Exporter: CHIMIMPORTEXPORT • Foreign Trade Company • Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1 — • Telephone: 16.06.36 • Telex: 011184, 011697 • Cables: Chimimportexport — Bucharest

DTG

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

CENTRUL DE CERCETĂRI PENTRU FIBRE CHIMICE

SĂVINEȘTI — Județul Neamț
Telefon: 15567 • Telex: 25.221-222

EXECUTĂ ÎN LABORATOARE SPECIALIZATE ANALIZE CANTITATIVE ȘI CALITATIVE

DTA

Serviciile noastre cuprind domeniile:

- **Spectroscopie în infraroşu**
- **Analiză elementară (C, H, N, O)**
- **Compoziţia amestecurilor multicomponente prin gaz—cromatografie**

T

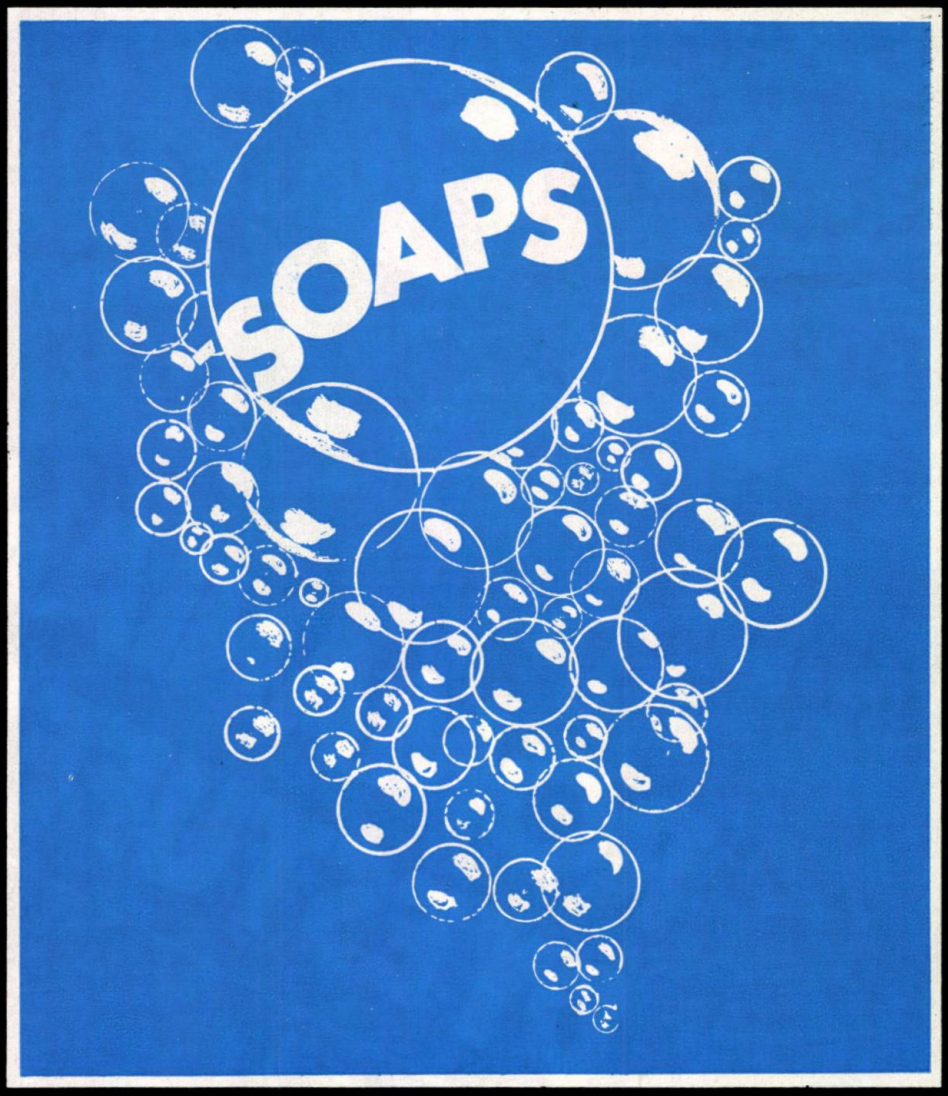
- **Fluorescenţă în raze X**

TG

- **Cristalinitate prin difracţie în raze X**
- **Rezonanţă magnetică nucleară**
- **Spectroscopie în ultraviolet**

RAPID • PRECIS • EFICIENT

romanian cosmetic toilet



The toilet soaps made from superior raw materials compete with the highest quality soaps of the countries specialized in.
Cosmetic toilet soaps tested by the high medical staff are compatible with epidermis.

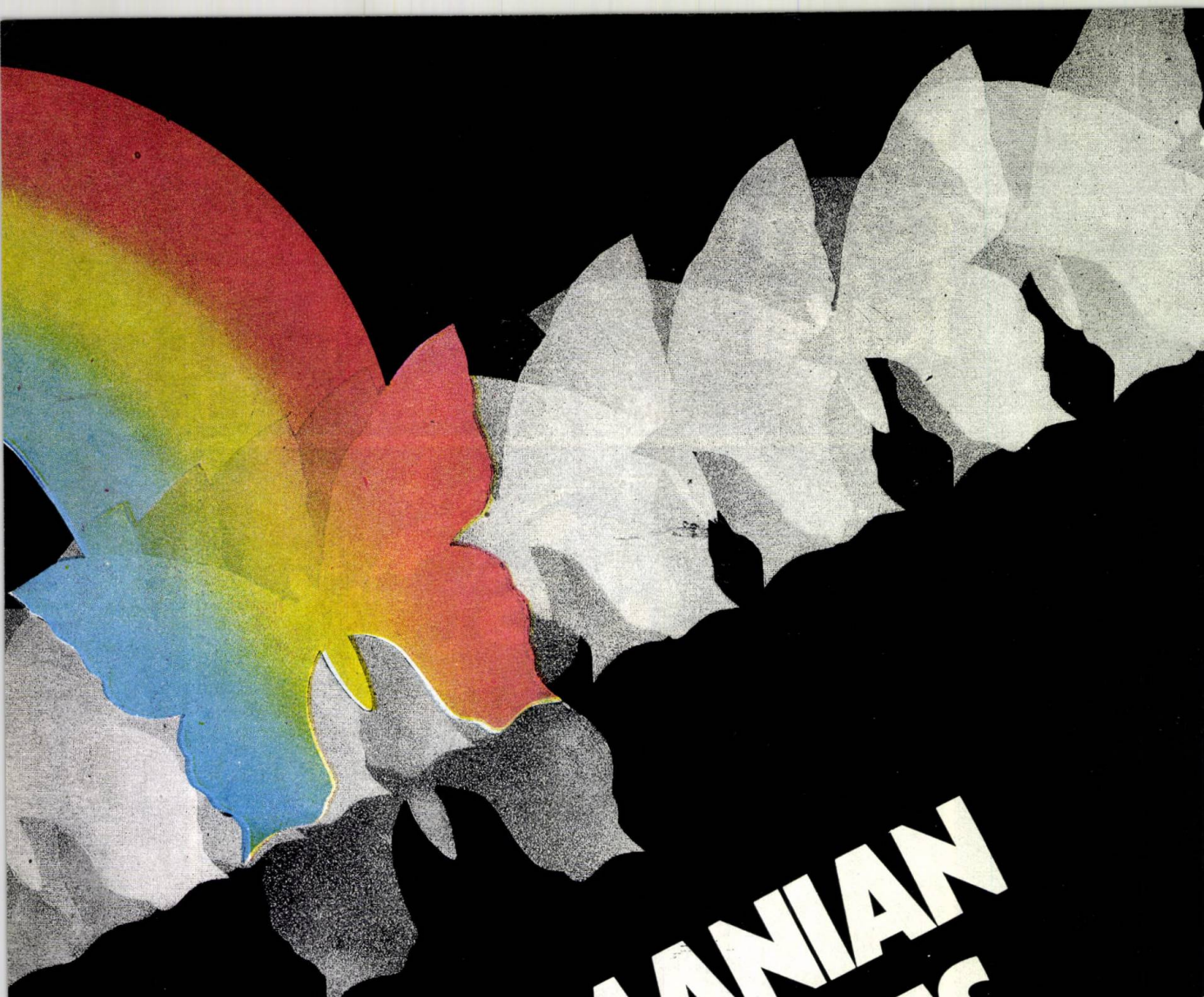
Among these:

EGRETA, TABAC, CATIFELIN, STELA, SCOICA, OLIMPIC, PITIC, LEBĂDA, GIUVAER, CRIZANTEMA, GAZEL.

CHIMIMPORTEXPORT

Exporter:

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest

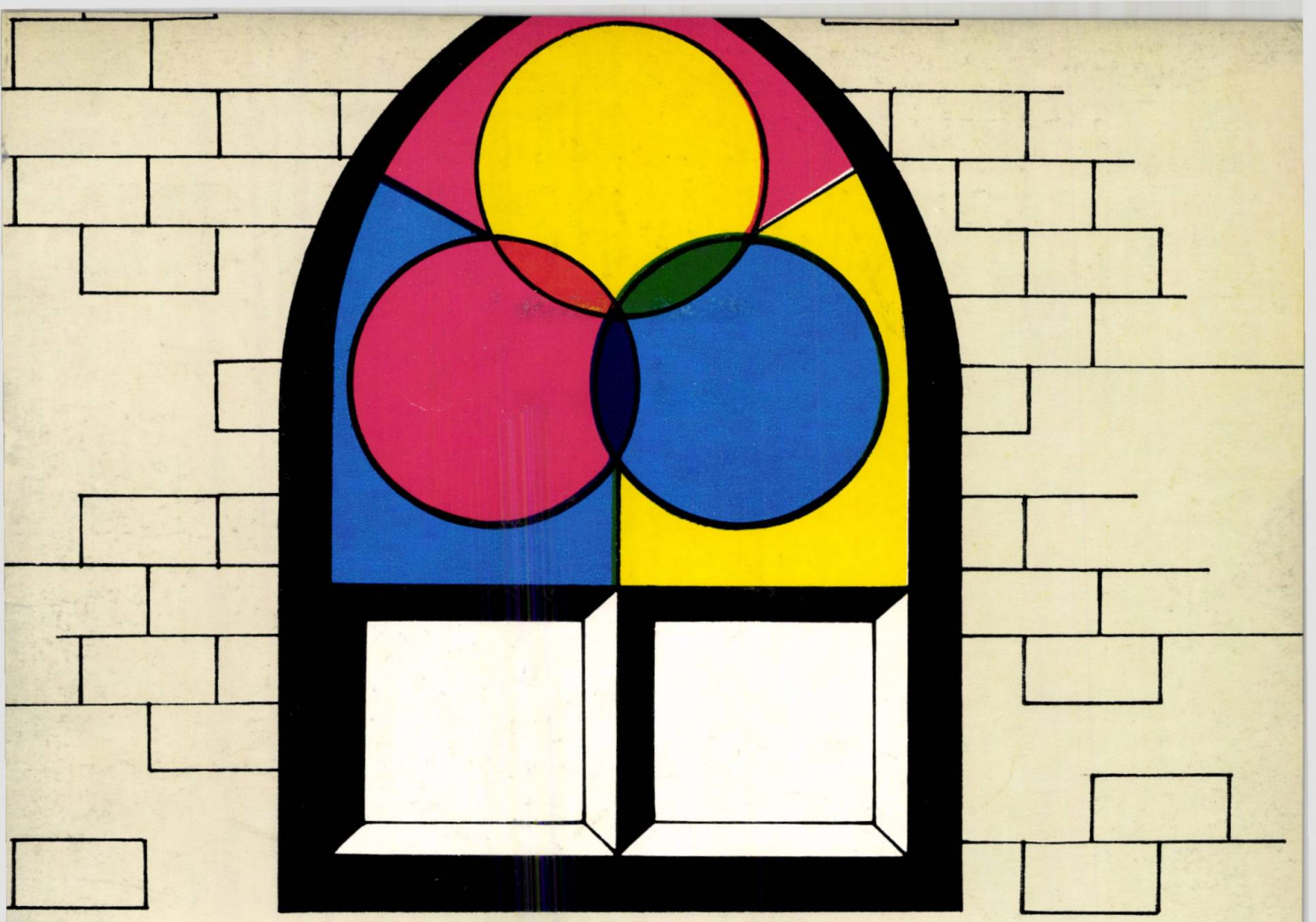


ROMANIAN DYESTUFFS

A WIDE RANGE OF DYESTUFFS:

acid, chrome, cation, direct, reactive, sulphur, naphthol, dispersion, complex. They are produced by the COLOROM-Codlea and SINTOFARM-Bucharest enterprises and are utilized in the leather industry, lacquers and inks processing, plastics industry, rubber industry, medicinal drugs industry and for domestic use.

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd.
Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: Chimimportexport — Bucharest



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

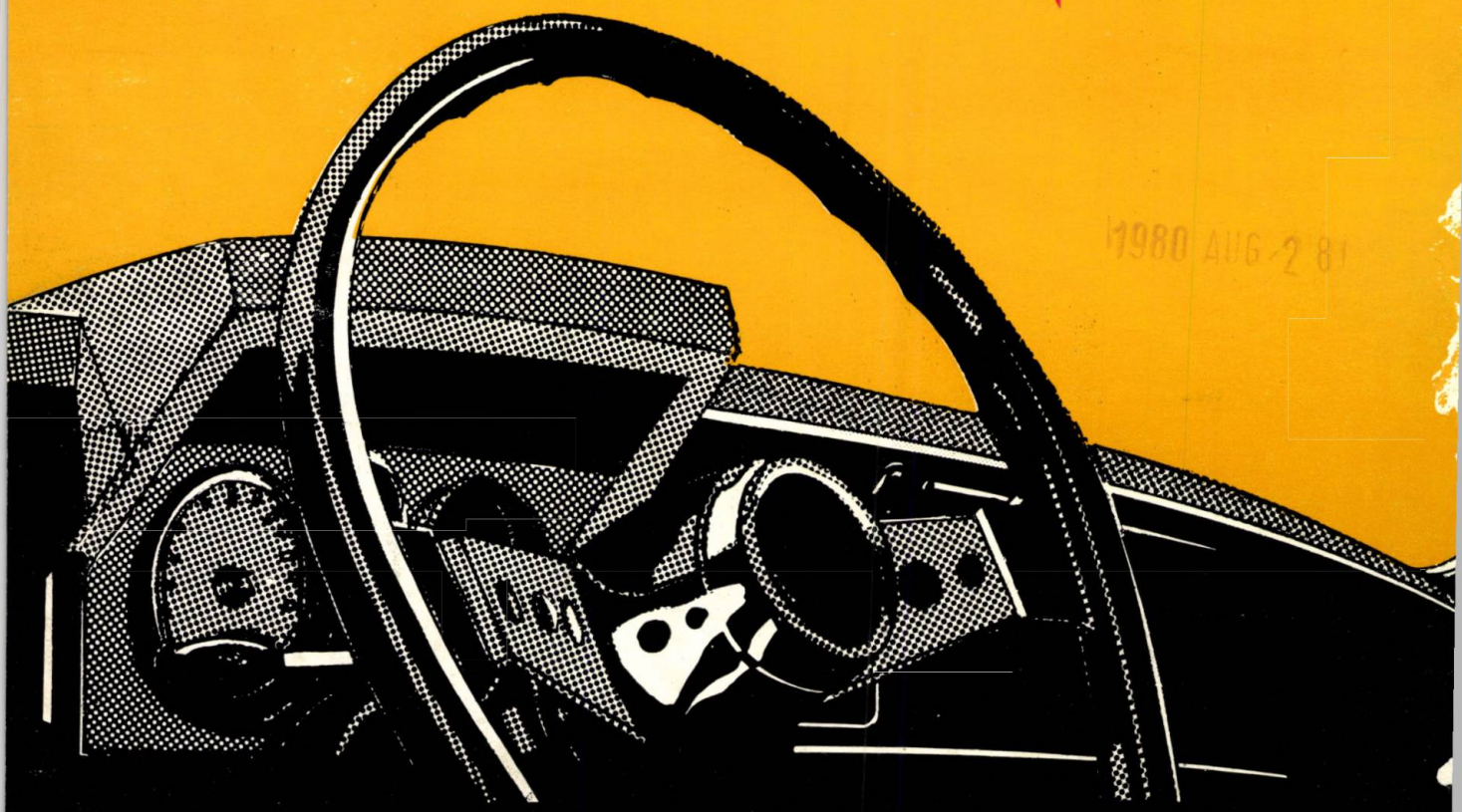
about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods
about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. ● Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 ● P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



1980 AUG 2 81

"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation

Exporter:
PETROLEXPORT

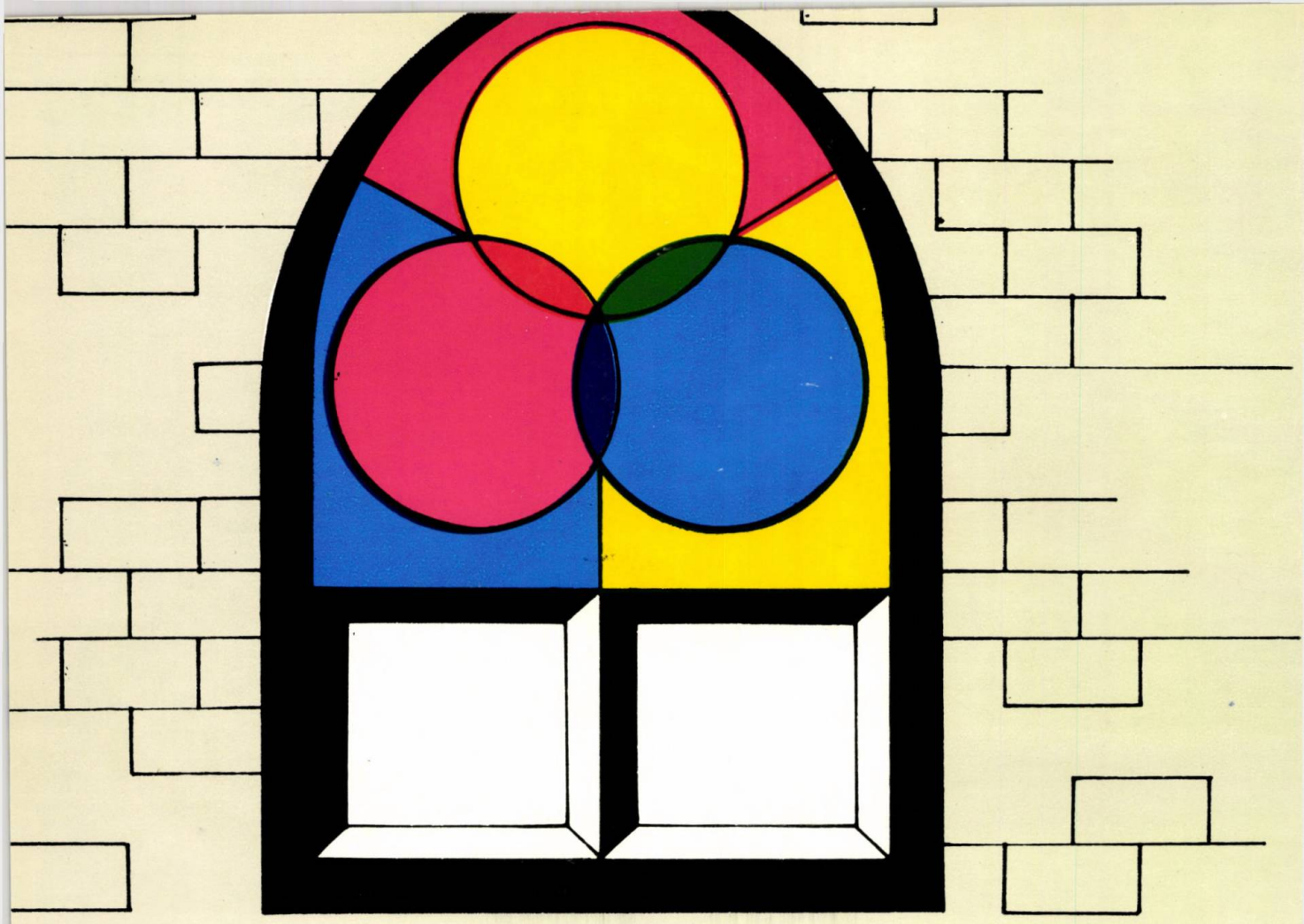
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Iunie 1981
vol. 32 pag. 513—608
Chem. Abs.:
RCBUAU 32 (6) 513—608 (1981)

6



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. • Telephone: 16 06 36
Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1—74

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

IUNIE 1981
vol. 32 pag. 513—608
Chem. Abstr.
RCBUAU 32 (6) 513—608 (1981)

6

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; J. HERȘCOVICI; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

A. PAVEL
Materialele metalice compozite armate cu fibre sau filamente — materialele viitorului? 517

H. PAVEN și V. DOBRESCU
Reologia compozitelor polimerice. IV. Ecuații reologice în cadrul vîscoelasticității liniare 530

L. BADEA și A. CUTCUTACHE
Model matematic liniar pentru optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex 537

AL. WOINAROSCHY și O. SMIGELSCHI
Relații pentru calculul și estimarea refluxului optim la coloanele de rectificare 541

M. IOVU și G. MARINESCU
Cetoeteri aromatici. Produse de condensare ale 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuși clormetilați 548

R. AVRAM, L. PAPAHAGI și M. TRIFAN
Acțiunea sinergetică a naftenaților de mangan și sodiu în procesul oxidării *n*-alcanilor. II. Oxidarea amestecului de *n*-alcani $C_{12}-C_{17}$ 556

EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU, S. NENCIULESCU și I. V. NICOLESCU
Dimerizarea etilenei prin cataliză coordinativă eterogenă. III 559

I. ILIUȚĂ, M. TICĂ MATEESCU, L. PAPAHAGI și M. BULEARCĂ
Oxidarea alchilcicloalcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența unor catalizatori metalici pseudoomogeni 564

L. ONICIU, L. D. BOBOȘ, C. BOLLA, G. ȚARĂLUNGĂ și F. POPESCU
Obținerea electrolitului ceramic din acumulatoarele sodiu-sulf 567

I. CONTINEANU, E. CORLĂTEANU, J. HERȘCOVICI și D. I. MARCHIDAN
Căldurile de combustie și de formare ale dimetiladipatului și dietiladipatului 570

EC. JURCONI
Cinetica și mecanismul descompunerii complecșilor oxalici de Mn (III). Efecte de sare. I 573

C. I. SAVU și R. C. ȚUNESCU
Hidrogenarea uleiului de șist de Anina. Caracteristicile fracțiunilor de distilare ale uleiului de șist de Anina hidrogenat 577

AL. SZABO
Studiul reducerii catalizatorilor $MoO_3-Fe_2O_3$ prin termogravimetria de sorbție. 580

R. CIUPE
Determinarea unor vapori organici din aer prin gazcromatografie 584

SCURTE COMUNICĂRI

A. SALLO, V. BORBÉLY și B. A. DEMIAN
Analiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanță a polietoxinonilfenilfosfaților 588

C. SÎRBU, T. HODIȘAN și C. LITEANU
Cromatografie pe strat subțire cu fluorescență pe bază de amestec de luminofori. I 589

● Cronică 558 ● Noutăți pe meridiane 594 ●
● Documentare 601 ● Recenzii 583, 587, 593, ● Brevete 540, 563, 569, 576,

Coperta: Combinatul Chimic Rîmnicul — Vîlcea. Aspect exterior

CONTENTS

A. PAVEL

Composite Metallic Materials Reinforced with Fibres and Filaments. Materials of the Future? 517

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheology of Polymer Composites. IV. Rheological Equations within Linear Viscoelasticity 530

L. BADEA, A. CUTCUTACHE

A Mathematical Linear Model for Optimization of Material and Energy Balances of a Complex System 537

AL. WOINAROSCHY, O. SMIGELSCHI

Relationships for the Calculation and Estimation of Oprtimal Reflux in Rectifying Towers 541

M. IOVU, G. MARINESCU

Aromatic Ketoethers. Condensation Products of 4,4' Dihydroxybenzophenone with Methylchloride Compounds 548

R. AVRAM, L. PAPAHAGI, M. TRIFAN

Synergetic Action of Manganese and Sodium Catalysts in the Oxidation Process. II. Oxidation of n-Alkanes $C_{12}-C_{17}$ 556

EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU, S. NENCIULESCU, I. V. NICOLESCU

Ethylene Dimerization by Heterogeneous Coordinated Catalysis. III 559

I. ILIUŢĂ, M. TICĂ MATEESCU, L. PAPAHAGI, M. BULEARCĂ

Alkylcycloalkane Oxidation in Liquid Phase with Molecular Oxygen in the Presence of Pseudo-Homogeneous Metallic Catalysts 564

L. ONICIU, L. D. BOBOŞ, C. BOLLA, G. ŢARĂLUNGĂ F. POPESCU

Production of Ceramic Electrlyte in Sodium-Sulphur Batteries 567

I. CONTINEANU, E. CORLĂTEANU, J. HERŞCOVICI, D. I. MARCHIDAN

Combustion and Formation Enthalpies of Hexanedioic Acid Dimethyl and Diethyl Esters 570

EC. JURCONI

Kinetics and Mechanism of Mn(III) Oxalic Complexes. Salt Effects. I 573

C. I. SAVU, R. C. ŢUNESCU

Hydrogenation of Shale Oil from Anina. Characteristics of the Distillate Fractions from Hydrogenated Shale Oil 577

AL. SZABO

Study of the Reduction of $MoO_3-Fe_2O_3$ Catalysts with Sorbtion – Thermogravimetry 580

R. CIUPE

Determination of some Organic Vapours in Air by Gas Chromatography 584

BRIEF REPORTS

A. SALLO, V. BORBÉLY, B. A. DEMIAN

Analysis of Polyethoxynonylphenylphosphates by High Performance Liquid Chromatography 588

C. SÎRBU, T. HODIŞAN, C. LITEANU

Thin Layer Chromatography with Fluorescence Based on Luminophore Mixture. I 589

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, C.P. 12-202 Calea Plevnei, nr. 139, România
COVER: Chemical Combine Rîmnicu Vîlcea. Outside View.

СОДЕРЖАНИЕ

А. ПАВЕЛ

Металлические композиционные материалы, армированные волокнами или нитями. 517

Х. ПАВЕН, В. ДОБРЕСКУ

Реология полимерных композитов. IV. Реологические уравнения в рамках линейной вискоэластичности. 530

Л. БАДЯ, А. КУТКУТАКЕ

Линейная математическая модель для оптимизации материальных и тепло-энергетических балансов комплексной системы. 537

АЛ. ВОЙНАРОСКИ, О. СМИГЕЛЬСКИ

Уравнения для расчета и оценки оптимальной флегмы в ректификационных колоннах. 541

М. ЙОВУ, Г. МАРИНЕСКУ

Ароматические кетоэфиры. Соединения конденсации 4,4'дигидрокосиензофенона с хлорметилированными производными 548

Р. АВРАМ, Л. ПАПАХАДЖИ, М. ТРИФАН

Синергетическое действие нафтенатов марганца и натрия при окислении н-алканов. II. Окисление смеси н-алканов C_{12}—C_{17} 556

ЕМ. АНДЖЕЛЕСКУ, А. АНДЖЕЛЕСКУ, С. НЕНЧУЛЕСКУ, И. В. НИКОЛЕСКУ

Димеризация этилена гетерогенным координативным катализом. III 559

И. ИЛИУЦЭ, М. ТИКЭ МАТЕЕСКУ, Л. ПАПАХАДЖИ, М. БУЛЯРКЭ

Окисление алкилциклоалканов в жидкой фазе молекулярным кислородом в присутствии псевдогомогенных металлических катализаторов 564

Л. ОНИЧУ, Л. Д. БОБОШ, Ч. БОЛЛА, Г. ЦАРЭЛУНГЭ, Ф. ЦОПЕСКУ

Получение керамического электролита для аккумуляторов натрий -сера 567

И. КОНТИНЯНУ, Е. КОРЛЭТЯНУ, Ж. ХЕРШКОВИЧ, Д. И. МАРКИДАН

Теплоты сгорания и образования диметиладипата 570

ЕК. ЖУРКОНИ

Кинетика и механизм разложения оксалатных комплексов Mn (III). Солевые эффекты. I 573

К. И. САВУ, Р. К. ЦУНЕСКУ

Гидрирование сланцевого масла Анина. Характеристики дистилляционных фракций гидрированного сланцевого масла Анина. 577

АЛ. САБО

Исследование восстановления катализаторов $M_0O_3Fe_2O_3$ сорбционной термогравиметрией 580

Р. ЧУПЕ

Определение некоторых органических паров в воздухе газхроматографией 584

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. САЛЛО, В. БОРБЕЛИ, Б. А. ДЕМЬЯН

Анализ при помощи высокочувствительной жидкостной хроматографии полиэтоксинонилфенилфосфатов 588

К. СЫРБУ, Т. ХОДИШАН, К. ЛИТЯНУ

Тонкослойная хроматография с флуоресценцией на основе смеси люминофоров. I 589

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131 C.P. 12-202 Bucureşti Calea Plevnei, nr. 139, România,
ОБЛОЖКА: Химический комбинат Рымнику-Вылчеа. Общий вид

INHALT

A. PAVEL

Faser-oder fadenverstärkte metallische Verbundstoffe. Zukunftsmaterialien? 517

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheologie der Polymer-Verbundstoffe. IV. Rheologische Gleichungen im Rahmen der linearen Viskoelastizität 530

L. BADEA, A. CUTCUTACHE

Lineares mathematisches Modell für die Optimalgestaltung der Material-und Wärmeenergiebilanz eines komplexen Systems 537

AL. WOINAROSCHY, O. SMIGELSCHI

Berechnungs -und Bewertungsgleichungen für den optimalen Rückfluss bei Rektifizierkolonnen 541

M. IOVU, G. MARINESCU

Aromatische Ketoäthere. Kondensationsprodukte des 4,4'-Dihydroxibenzophenons mit chlormethylierten Verbindungen 548

R. AVRAM, L. PAPAHAGI, M. TRIFAN

Synergetische Wirkung der Mangan-und Natriumnaphthene in der Oxydation der n-Alkane. II. Oxydation des n-Alkangemisches $C_{12}-C_{17}$ 556

EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU, S. NENCIULESCU, I. V. NICOLESCU

Dimerisation des Äthylens durch heterogene koordinative Katalyse. III 559

I. ILIUȚĂ, M. TICĂ MATEESCU, L. PAPAHAGI, M. BULEARCĂ

Oxydation der Alkylzykloalkane in der Flüssigphase mit Molekularsauerstoff in Anwesenheit pseudohomogener Metallkatalysatoren 564

L. ONICIU, L. D. BOBOȘ C. BOLLA, G. ȚARĂLUNGĂ, F. POPESCU

Gewinnung des keramischen Elektrolyts aus den Natrium-Schwefel Akkumulatoren 567

I. CONTINEANU, E. CORLĂTEANU, J. HERȘCOVICI, D. I. MARCHIDAN

Verbrennungs-und Bildungs wärme des Dimethyladipats und des Diäthyladipats 570

EC. JURCONI

Kinetik und der Zersetzungsvorgang oxalischer Mn(III) Verbindungen. Salzeffekte. I 573

C. I. SAVU, R. C. ȚUNESCU

Hydrierung des Schieferöls von Anina. Kenndaten der Destillationsfraktionen des hydrierten Schieferöls von Anina 577

AL. SZABO

Untersuchung der Reduktion der $MoO_3-Fe_2O_3$ mit Sorptions-Thermogravimetrie 580

R. CIUPE

Nachweis einiger organischen Dämpfe in der Luft durch Gaschromatographie 584

KURZREFERATE

A. SALLO, V. BORBÉLY, B. A. DEMIAN

Analyse der Polyetoxynonylphenylphosphate durch leistungsstarke Flüssigkeitschromatographie 588

C. SÎRBU, T. HODIȘAN, C. LITEANU

Dünnschicht-Chromatographie mit Fluoreszenz auf Basis von Leuchtstoffgemischen. I 589

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R-77131 Bucureşti, C.P. 12-202, Calea Plevnei, nr. 139, România

TITELBILD: Chemiekombinat Rîmnicu-Vîlcea. Aussensicht

SOMMAIRE

A. PAVEL

Matériaux métalliques composites armés à fibres ou à filaments. Materioux des future? 517

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rhéologie des composites polymériques IV. Equations rhéologiques au cadre de la viscoélasticité linéaire 530

L. BADEA, A. CUTCUTACHE

Modèle mathématique linéaire pour l'optimisation des bilans des matières et d'énergie thermique d'un système complexe 537

AL. WOINAROSCHY, O. SMIGELSCHI

Relations pour le calcul et l'estimation du reflux optimum aux colonnes de rectification 541

M. IOVU, G. MARINESCU

Cétoéthers aromatiques. Produits de condensation de la 4,4' dihydroxybenzophénone avec des composés chlorméthylés 548

R. AVRAM, L. PAPAHAGI, M. TRIFAN

Action synergétique des naphténates de manganèse et de sodium dans l'oxydation des n-alcanes. II. Oxydation du mélange de n-alcanes $C_{12}-C_{17}$ 556

EM. ANGELESCU, A. ANGELESCU, S. NENCIULESCU, I. V. NICOLESCU

Dimérisation de l'éthylène pour la catalyse coordinative hétérogène. III 559

I. ILIUȚĂ, M. TICĂ MATEESCU, L. PAPAHAGI, M. BULEARCĂ

Oxydation des alkylcycloalcanes en phase liquide à oxygène molèculaire en présence de quelques catalyseurs métalliques pseudo-homogènes 564

L. ONICIU, L. D. BOBOȘ, C. BOLLA. G. ȚARĂLUNGĂ, F. POPESCU

Obtention de l'électrolyte céramique dés accumulateurs sodium-soufre 567

I. CONTINEANU, E. CORLĂTEANU, J. HERȘCOVICI, D. I. MARCHIDAN

Chaleurs de combustion et de formation du diméthyladipate et diéthyladipate 570

EC. JURCONI

Cinétique et mécanisme de la décomposition des complexes oxalyques de Mn(III). Effets de sel. I. 573

C. I. SAVU, R. C. TUNESCU

Hydrogénation de l'huile de schiste d'Anina. Caractéristiques des fractions de distillation de l'huile de schiste d'Anine hydrogénée 577

AL. SZABO

Etude de la réduction des catalyseurs MoO_3-Fe_2O_3 par thermogravimétrie de sorption 580

R. CIUPE

Détermination de quelques vapeurs organiques de l'air par la chromatographie de gaz 584

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. SALLO, V. BORBÉLY, B. A. DEMIAN

Analyse par chromatographie de liquides de grande performance des polyéthoxynonylphénylephosphates 588

C. SÎRBU, T. HODIȘAN, C. LITEANU

Chromatographie en couche mince avec fluorescence à base de mélange de luminophores. I 589

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, C.P. 12-202, Calea Plevnei, nr. 139, România

LA COUVERTURE: Combinat chimique Rîmnicu-Vîlcea. Aspect extérieur

Simpozion științific în Elveția consacrat operei tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

BERNA 29 (Agerpres) — În orașul Basel, numit și „Cetatea chimiei" pentru cele patru societăți care asigură peste 75 la sută din producția chimică a Elveției și în care lucrează 80 la sută din personalul de cercetare al acestei ramuri, a avut loc, la 28 aprilie, un simpozion științific consacrat lucrărilor de chimie ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

La simpozion, care s-a ținut la complexul „Sandoz", au luat parte directori de institute, profesori ai Universității din Basel, reprezentanți ai Societății elveține a producătorilor din industria chimică, directori și cercetători ai grupului „Sandoz", reprezentanți ai presei de specialitate.

Salutînd pe participanți, dr. R. Boissonnas, din partea Comitetului de conducere al societății „Sandoz", a arătat că este onorat să găzduiască o manifestare științifică dedicată unei opere de primă importanță. Tematica cărții propuse ca bază a discuțiilor simpozionului „CERCETĂRI ÎN DOMENIUL SINTEZEI ȘI CARACTERIZĂRII COMPUȘILOR MACROMOLECULARI", de academician doctor inginer Elena Ceaușescu, apărută în mai multe limbi, printre care și limba germană, este legată, a arătat vorbitorul, de probleme esențiale pentru știința contemporană.

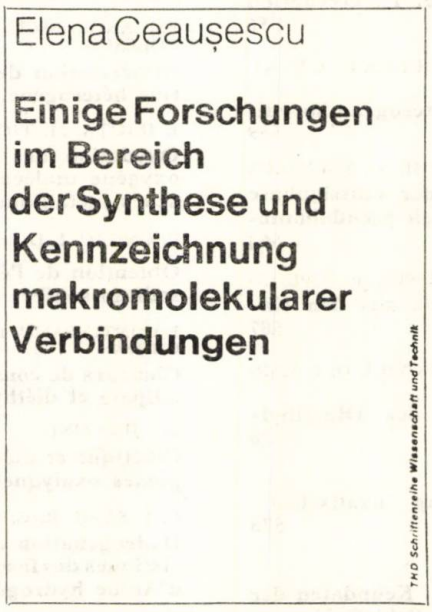
„Substanțele macromoleculare — a spus el — a căror structură a constituit o descoperire de prim ordin în chimie, stau astăzi la baza unor aplicații de cea mai largă răspîndire, începînd cu producerea cauciucului sintetic, a fibrelor sintetice și a maselor plastice, și constituie un obiect de interes prioritar în numeroase ramuri moderne ale științei, tehnologiei și industriei. Discuția de astăzi este menită să scoată în relief meritele acestei cărți, așa cum rezultă din analiza făcută pe marginea ei de eminenți specialiști, rolul deosebit al personalității autorului, dezvoltarea impresionantă a chimiei și științei în România, țară cu care se întreține relații de strînsă cooperare".

Lucrările simpozionului care au urmat au subliniat contribuția la progresul științei a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, personalitate proeminentă, cunoscută și prețuită pe plan mondial. Luările de cuvînt ale participanților au relevat aprecierea și respectul de care se bucură academician doctor inginer Elena Ceaușescu și care și-au găsit expresia în omagiul adus de numeroase academii și foruri de știință din țări situate pe toate continentele. Ca președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și ca om politic de vază al României socialiste, s-a subliniat în cadrul simpozionului, acad. dr. ing. Elena Ceaușescu conduce programe de cercetare care sînt adevărate pîrghii în dezvoltarea economică și socială a țării și care au o semnificație internațională valoroasă.

Din partea grupului de specialiști, dr. U. Sollberger, șeful Departamentului de cercetări al companiei „Sandoz", și dr. R. Bill, de la Centrul de cercetări macromoleculare din Freiburg (R.F.G.), au prezentat pe larg conținutul cărții, precum și locul pe care îl ocupă contribuția sa originală în ansamblul cercetărilor chimice de azi. Ei au arătat importanța aplicativă a studiilor, care au îmbunătățit procedeele de cunoaștere a polimerilor, precum și tehnologia de polimerizare stereospecifică a izoprenului.

Autorii referatului principal au prezentat cifre convingătoare și exemple privind rolul viitor al polimerilor în rezolvarea unor probleme de bază ale științei și tehnologiei, cum sînt obținerea unor înlocuitori de materiale (sticlă, fibre naturale, lemn, metale, precum și cauciuc natural) și economisirea de energie. Potrivit aprecierilor acestora, cartea reprezintă rezultatul unui mare efort de cercetare și constituie o semnificativă contribuție în știință.

Prof. dr. Max Burger, directorul Institutului de biochimie din Basel și vicepreședinte al Consiliului elvețian



pentru știință, a arătat că este impresionat de metodologia modernă fizico-chimică stăpînită de autor și care este grăitoare pentru tehnicile avansate prezente în laboratoarele școlii românești de chimie. El a subliniat lărgimea orizontului acestei cărți, care acoperă mai multe domenii. Implicațiile subiectului, a relevat vorbitorul, sînt vaste, vizînd noile frontiere ale chimiei în direcția producerii de medicamente noi, în crearea unei agriculturi moderne și, mai ales, în fundamentarea celui mai actual și mai promițător domeniu, cel al biochimiei.

Prof. dr. Marcel Monnier, directorul institutului de mare tradiție „Vesalianum" din Basel, pornind de la catalizatorii organo-metalici, a căror utilizare a fost dezvoltată de autor, a subliniat importanța noului pas în domeniul științei și industriei, reprezentat de catalizatorii biologici de joasă energie, pe care cercetarea actuală încearcă să-i stăpînească. El a arătat conexiunile problematicii chimiei cu alte probleme de importanță majoră pentru societate, cum ar fi recuperarea energiei și reciclarea materialelor. Ca om de știință care s-a aflat în contact cu colegii săi români, el a evidențiat succesele remarcabile ale științei românești, școala de mare tradiție ale cărei rezultate moderne sînt ilustrate de lucrarea care face obiectul simpozionului.

În încheierea lucrărilor, prof. dr. A. Cerletti, președintele Academiei elveține de științe medicale și membru al Comitetului de conducere al societății „Sandoz", a apreciat întrunirea ca pe un eveniment științific important, ca o caldă și cordială manifestare la adresa chimiei, a științei din România, în fruntea căreia se află acad. dr. ing. Elena Ceaușescu.

El a împărtășit asistenței impresiile profunde pe care i le-a creat vizita efectuată, cu cîțiva ani în urmă, în calitatea sa de vicepreședinte al Consiliului elvețian al științei, la Institutul Central de Chimie din București, unul din cele mai importante centre ale științei moderne, întrunind forțe considerabile de cercetare fundamentală și aplicativă.

Reuniunea de înalt nivel științific consacrată cercetărilor acad. dr. ing. Elena Ceaușescu este menită, a subliniat vorbitorul, să dezvolte și mai mult relațiile de prețuire și stimă reciprocă ce stau la baza unei colaborări reciproc avantajoase.

În discuțiile din cadrul simpozionului, la care au participat numeroși profesori și oameni de știință, s-au relevat pe larg dinamica industriei românești în ultimii 15 ani și ponderea deosebită a industriei chimice în programele de valorificare a resurselor țării și în dezvoltarea economică și socială a României. Vorbitorii s-au referit la poziția solidă de partener a României în cooperarea economică cu alte state, fapt vizibil la Basel în relațiile și conlucrarea fructuoasă cu chimia elvețiană.

În dezbateri s-a afirmat că cel mai bun omagiu ce poate fi adus unei lucrări este recunoașterea efectului ei stimulator, a forței ideilor pe care le încurajează, și a orizontului pe care îl deschide. Vorbitorii au evidențiat că simpozionul dedicat operei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu a avut un caracter cuprinzător, atingînd subiecte din cele mai actuale ale științei — în eforturile ei de a asigura tuturor o lume pașnică, mai dreaptă și mai bună — apreciind că el constituie o dovadă concludentă a valorii și prestigiului contribuției științifice pe care această operă o reprezintă. Participanții au rugat să se transmită academicianului dr. ing. Elena Ceaușescu cărți și comunicări, cuprinzînd rezultate ale muncii lor, ca o expresie a înaltei stime ce o poartă omului de știință de renume mondial.

* * *

ALECSANDRU PAVEL

Materialele metalice compozite armate cu fibre sau filamente — materialele viitorului?

C.Z. 669 – 1

În contextul preocupărilor conjugate actuale de descoperire și realizare a unor noi structuri de materiale, cu masă volumică redusă și cu rezistență mecanică sporită, stabile și rezistente la temperaturi foarte ridicate sau faorte joase, se expun o seamă de considerații privind materialele metalice compozite armate cu fibre sau filamente. Se furnizează date referitoare la fibrele monocristaline, fibrele cristaline discrete, fibrele continue și fibrele ceramice. Se expun fundamentele vischerizării și se prezintă performanțele MCF vischerizate.

In the context of the present concerns to discover and develop new material structures with reduced volume mass and increased mechanical strength, materials which are stable and resistant to very high and very low temperatures, a series of considerations on the composite metallic materials reinforced with fibres and filaments are presented. Data on the monocrystalline fibres, discrete crystalline fibres, continuous fibres and ceramic fibres are furnished. The basis of whiskering and the performances of whiskered MCF are also presented.

В нынешнем контексте, в котором проявляется большой интерес к обнаружению и осуществлению новых структур материалов с пониженным объёмным весом и повышенной механической прочностью, устойчивых и прочных при очень высоких и очень низких температурах, в работе представляются некоторые соображения о металлических композитных материалах, армированных волокнами или нитями. Работа содержит данные относительно монокристаллических волокон, дискретных кристаллических волокон, непрерывных и керамических волокон. Излагаются основы вискеринга, а также представляются достижения монокристаллических вискеред волокон.

În ultimele două decenii, necesitățile progresului tehnic contemporan în general și mai ales cercetările cu destinație specială (construcția de submarine, avioane, mijloace și echipamente aerospațiale, realizarea de utilaje și echipamente industriale pentru tehnica nucleară, realizarea pilelor de combustie, construcția de aparatură tehnologică petrochimică, construcția de utilaje industriale pentru tehnica criogenică, construcția de echipamente termoenergetice și termomecanice etc.) au stimulat, în mod deosebit, eforturi importante de îmbunătățire a performanțelor materialelor tehnice clasice (oțeluri) sau binecunoscute (aliaje speciale) și de descoperire a noi structuri de materiale, cu densitate redusă și cu rezistență mecanică sporită, cu modul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young) cît mai mare, care să fie rezistente și stabile atît la temperaturi foarte ridicate (mii de kelvini), cît și la temperaturi foarte joase (fracțiuni de kelvin sau cîțiva kelvini).

Cea mai spectaculoasă descoperire, sau, mai bine spus, redescoperire, în acest context, privește materialele compozite, în general și *materialele metalice armate cu fibre sau filamente*, în particular, acestea din urmă constituind o clasă aparte, complexă, de materiale compozite *. Spre deosebire de cea mai mare parte a metalelor și aliajelor tehnice clasice sau moderne, materialele metalice armate cu fibre sînt *anizotrope*, iar factorul lor de anizotropie depinde — în principal — de modalitatea dispunerii și orientării fibrelor. Bunăoară, presupunînd că fibrele de armare depășesc considerabil matricea metalică din punctul de vedere al mărimilor σ_r și E, rezistența mecanică și rigiditatea maxime ale compozitului metalic se ating atunci cînd toate fibrele sînt orientate după direcția sarcinii (solicitării) aplicate. Și invers, rezistența compozitului metalic este considerabil mai mică atunci cînd fibrele sînt orientate perpendicular pe direcția sarcinii (solicitării) aplicate sau cînd sînt amplasate haotic în matricea de bază. Așadar, rezistența mecanică și anizotropia materialelor metalice

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.

* Composite materials, Composites — în limba engleză. Kompoziționnîe materialî — în limba rusă. Les matériaux composites — în limba franceză.

compozite se pot controla, în primul rînd, prin alegerea fibrelor şi amplasarea, respectiv orientarea acestora în matrice [3, 4, 11, 12, 15, 17, 22, 28, 31—36, 39, 41, 42—47, 49, 50, 54, 58, 64, 77, 80, 85, 87, 94—98, 101—104 etc.].

Funcţia principală a fibrelor şi filamentelor de armare este cea de preluare a solicitării mecanice, matricea metalică transmiţînd şi distribuind fibrelor date solicitarea mecanică respectivă. În consecinţă, caracteristicile elastomecanice ale compoziturilor metalice depind în primul rînd de aceleaşi caracteristici ale fibrelor de armare şi abia în al doilea rînd de caracteristicile elastomecanice ale matricei. Aceasta înseamnă că materialul matricei se poate alege cu luarea în consideraţie a rezistenţei la oxidare, coroziune etc. sau a altor caracteristici privind condiţiile de lucru care, altfel, adeseori se neglijează în favoarea performanţelor de rezistenţă strict mecanică. Printr-o combinare corectă şi, deci, o simbioză corespunzătoare a matricei şi fibrelor sau filamentelor, dublată de controlul dispunerii şi orientării ultimilor, concomitent cu adoptarea unui indicator optim l/d (l este lungimea fibrelor, în μm, iar d — diametrul fibrelor, în μm), se pot obţine materiale metalice compozite cu indicatorii tehnico-economici doriţi din punctul de vedere al tenacităţii, rezistenţei mecanice, rigidităţii, duratei de serviciu la temperaturi ridicate, rezistenţei la coroziune etc.

Lucrările privind elaborarea industrială a materialelor (de înaltă rezistenţă) metalice compozite armate cu fibre (MCF) au fost iniţiate abia acum 15—20 de ani şi, în stadiul incipient, cercetările corespunzătoare nu au fost prea extinse şi intense, deoarece avantajele şi dezavantajele utilizării practice a materialelor respective nu fuseseră încă apreciate şi evaluate. Deşi s-a constatat repede că MCF au rezistenţă mecanică (σ_r) şi rezistenţă mecanică unitară (σ_r/ρ) înalte pînă la temperaturi (T, în K sau t, în °C) apropiate de cea de fuziune, rigiditate (E) şi rigiditate unitară (E/ρ) ridicate, rezistenţă supremă la extinderea şi propagarea fisurilor etc., studiile privind elaborarea lor nu au fost suficient de stimulate din considerente care au privit următoarele laturi ale problemei:

a) *latura economică:* fibrele şi filamentele de înaltă rezistenţă mecanică se obţineau cu dificultate, în cantităţi mici şi la un cost ridicat, ceea ce făcea nesigură şi poate chiar imposibilă utilizarea largă a MCF în principalele ramuri consumatoare ale tehnicii;

b) *latura constructivă:* într-o serie de cazuri, se impunea necesitatea formulării unor noi principii privind concepţia şi construcţia elementelor de aparate, maşini şi mecanisme executate din MCF;.

c) *latura tehnologică:* nu erau suficient de clarificate problemele privind îmbinarea şi fixarea elementelor realizate din MCF;

d) *latura organizatorică:* neînţelegerea de către mulţi savanţi, ingineri, economişti etc. a conceptului de MCF, aceasta fie din conservatorism, fie din convingerea că materialele tehnice noi, cu caracteristici mecanice înalte, se pot obţine, mai ieftin şi mai simplu, pe alte căi (de exemplu prin consolidare dispersivă [31]).

În prezent, cînd avantajele utilizării practice a MCF au cîştig de cauză în numeroase domenii noi ale tehnicii, numărul lucrărilor şi dimensiunile cercetărilor, pe plan mondial, privind ingineria elaborării materialelor în discuţie, s-au amplificat considerabil [1—104].

Iniţial s-a crezut că utilizarea cu cea mai bună perspectivă o vor avea MCF armate cu fibre şi filamente refractare ceramice [4, 16, 37, 46, 77, 82, 87, 94, 95, 97—99 etc.], însă evoluţia tehnologică ulterioară a infirmat prognoza respectivă. Aceasta pentru că nu s-a reuşit, în timp util, studierea fundamentală a unei întregi serii de factori care determină caracteristicile refractare ale compoziturilor date şi anume: obţinerea facilă şi cercetarea amplă a (caracteristicilor) filamentelor refractare, studierea compatibilităţii componentelor compoziturilor, realizarea acoperirilor protectoare (pentru filamente) corespunzătoare, elaborarea unor procedee şi metode simple şi raţionale de obţinere a MCF, determinarea şi studierea caracteristicilor lor elastomecanice etc. În consecinţă, ritmul realizării MCF refractare s-a încetinit puţin în anii din urmă, faţă de cel al realizărilor în domeniul MCF de joasă temperatură (20—500°C). Astăzi, acestea din urmă, obţinute uşor prin armarea aliajelor de aluminiu sau de magneziu cu fibre şi filamente din oţeluri de înaltă rezistenţă, bor, beriliu, carbon ş. a., se elaborează curent prin metode utilizînd tehnologii fie în fază solidă, fie în fază lichidă [17, 22, 31, 35, 39, 40, 50, 71, 77, 95, 101, 104 etc.].

După criteriul geometric, fibrele de armare a MCF se clasifică în fibre *discrete* (a căror lungime l este limitată) şi fibre *continue*, iar după criteriul structurii proprii, aceleaşi fibre se grupează în fibre *monocristaline* (monocristale filamentare), fibre *policristaline* şi fibre *amorfe*.

Fibrele monocristaline. Unele dintre reprezentativele tipice ale fibrelor discrete, considerate, eronat, de către mulţi autori, ca fiind materiale noi, descoperite sau redescoperite relativ recent în S.U.A., Franţa, U.R.S.S., Anglia, Japonia etc., sînt monocristalele filamentare, de dimensiuni subcapilare (dimensiuni micrometrice şi submicrometrice), dotate cu performanţe mecanice excepţionale (tab. 1). Pe plan mondial, în momentul de faţă, aceste structuri —pentru care, de regulă $l/d > 100$ — sînt cunoscute sub denumirea de trihite*, filamente (sau, banal, mustăţi — în limbajul de popularizare) şi mai ales sub denumirea englezească "whiskers" (vischers).

După cum se ştie (tab. 2), materialele trase în sîrme, fire** şi fibre *** (fibre continue) sînt — de cele mai multe ori — mai rezistente din punct de vedere mecanic decît materialele respective masive, monolitice, diferenţele fiind cu atît mai mari cu cît firele sau fibrele sînt mai fine. Filamentele (fibre whiskers), care sînt monocristale cvasiperfecte, au rezistenţe mecanice excepţional de ridicate, caracteristicile lor elastomecanice fiind mult superioare celor corespunzătoare materialelor omoloage masive sau trase în fire şi în fibre (fig. 1). De remarcat că, în formă masivă şi de fibre, sticlele şi metalele sînt materiale cu performanţe mecanice superioare materialelor

* În greceşte, trihos → păr → mustăţi → filamente.

** Firele sînt corpuri cu lungime relativ foarte mare în raport cu dimensiunile secţiunii lor transversale.

*** Fibrele sînt fire foarte subţiri.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ELASTO-MECANICE ALE TRIHITELOR (MONOCRISTALE FILAMENTARE) SOLICITATE LA ÎNTINDERE, ÎN CONDIȚIILE TEMPERATURII STANDARD NORMALE ($t_n = +20°C$) [5]

Materialul trihitelor (fibrelor whiskers)	d, μm	σ_r	τ_d	ε_{el}	ε_{lim},	Caracterul distrugerii
		kN/mm²		%		
Argint	3,8	1,726	0,706(0,990)	4,0	Considerabil	Tenace
Aur	—	0,990	—	1,9	3	Tenace
Alumină	5,0	14,710(22,163)	—	3,0	—	Fragil
Carbură de bor	3,0—10,0	13,729	—	—	—	—
Carbon	—	—	—	2,0	—	—
Cadmiu	5,0	19,613	—	2,0	—	Fragil
Cobalt	3,0(3,5)	0,588(3,236)	—	—	250(700)	Tenace
Cupru	—	3,530	0,902(0,990)	3,0	—	Tenace
Cupru	1,0	4,413	—	—	—	Tenace
Fier	1,6	13,141	3,570	4,9	—	Fragil
Nichel	—	0,029	—	1,8	—	—
Siliciu	1,0	6,855	—	3,0	—	—
Carbură de siliciu	2,0—5,0	11,376	—	2,0	—	Fragil
Zinc	1,0	0,892	—	1,0	5 884	Fragil

Notații: d — diametrul trihitelor (filamentelor, fibrelor whiskers); σ_r — rezistența de rupere; τ_d — rezistența de desprindere; ε_{el} — lungirea specifică elastică; ε_{lim} — lungirea specifică limită.

Observație. Semnul (—) indică absența datelor corespunzătoare, acestea lipsind în literatura de specialitate.

ceramice, însă, în formă de filamente, cele mai rezistente din punct de vedere mecanic sînt materialele ceramice (alumina, oxidul de beriliu, carbura de bor, carbura de siliciu, grafitul, nitrura de siliciu etc. — tab. 3). Din cauza densității foarte mici, filamentele (fibrele whiskers) de grafit se caracterizează prin valori foarte ridicate * ale indicatorilor σ_r/ρ și E/ρ, ceea ce, în situații determinate, constituie un avantaj hotărîtor. Grafitul nu convine însă în situațiile armării MCF, deoarece el sau reacționează chimic cu matricea metalică sau — la temperaturi de exploatare ridicate — difuzează în matricea dată. Pentru armarea MCF, cele mai potrivite sînt fibrele și filamentele nemetalice din carbură de bor, alumină, oxid de beriliu și carbură de siliciu. În același scop, se folosesc, de asemenea, fibrele și filamentele de wolfram, tantal, crom, cupru, molibden, nichel, fier, cobalt etc. (tab. 3).

Creșterea filamentară a cristalelor a stîrnit mai de demult [5] interesul oamenilor de știință, primele informații datate despre acest fenomen avînd o vechime de peste 300 de ani și fiind consemnate în lucrarea semnată de Webster în 1675. Astăzi, asemenea manifestări nu mai constituie noutăți în Mineralogie, prin denumirea lor (calcotrihită, nemalită ** etc.), unele minerale sugerînd forma filamentară pe care o au.

Studierea științifică a edificării monocristalelor filamentare a fost inițiată, însă, abia prin anii '30 și este legată de numele savanților germani Kolschutter (argint) și Wagner (sulfură de argint). Dar dezvoltarea filamentară a metalului pe metal a fost descoperită întîmplător, în timpul ultimei conflagrații mondiale, fiind legată de utilizarea peliculelor protectoare de staniu și cadmiu pentru aparatura electronică. Cum s-a putut explica*** tocmai după război (prin anii '50), pe suprafețele acoperite pelicular creșteau filamente metalice extrem de fine, care alcătuiau un ecran suplimentar și astfel aduceau aparatul electronic în stare de nefuncționare.

În prezent, monocristalele filamentare, respectiv trihitele sau fibrele vischers, se pot obține — industrial — prin precipitare din fază gazoasă, prin reacții chimice, prin autoedificare haotică, prin cristalizare din soluții, prin creștere în cîmp electric și prin distrugerea (fragmentarea) fragilă a cristalelor, de regulă pornindu-se de la un fenomen fizic (solicitare

* De circa două ori mai mari decît valorile corespunzătoare filamentelor din alte materiale ceramice.

** În greceşte, nema → fibră → filament.

*** Procesul creșterii filamentelor din pelicula acoperitoare de staniu a fost studiat de Compton K.G., Mendizzo A., Arnold S.M. — Corrosion. 1951, 7. 327, ei atribuind — pentru prima oară — monocristalelor filamentarea formate denumirea de whiskers-uri.

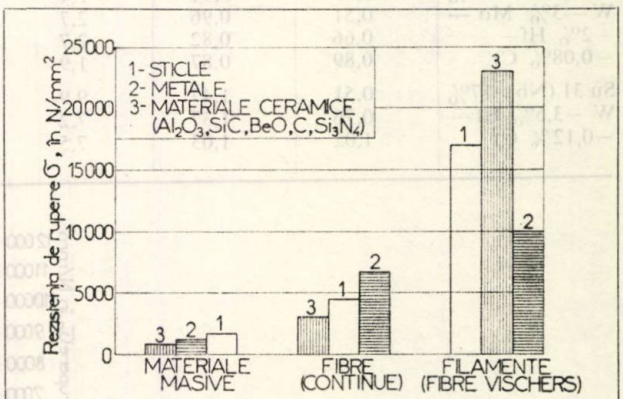


Fig. 1. Rezistența de rupere la temperatura standard normală ($t_n = +20°C$) a sticlelor, metalelor și unor materiale ceramice (alumină, carbură de siliciu, oxid de beriliu, carbon/grafit, nitrură de siliciu etc.), aflate în formă masivă (monolitică), de fibre sau de filamente (monocristale filamentare, trihite, vischersuri, mustăți etc.).

Tabelul 2

REZISTENȚA MECANICĂ LA ÎNTINDERE A FIBRELOR, FIRELOR ȘI SÎRMELOR, ÎN CONDIȚIILE TEMPERATURII STANDARD NORMALE ($t_n = +20°C$)

Materialul firelor și sîrmelor	Diametrul d, mm	Rezistența la rupere σ_r, kN/mm²	Lungirea specifică la rupere ε_r, %
Materiale înalt rezistente			
Oțel carbon	0,10...0,20	4,90...5,88	—
Oțel Ni/Cr	0,05...0,20	3,53	—
Aliaj Mo—Re	0,02	5,88	—
β-aliaj de titan	0,012	2,06	—
Wolfram	0,01	4,41	—
Molibden	0,012	2,94	—
Beriliu	0,012	1,08	—
Materiale greu fuzibile			
Wolfram	0,051	3,21	—
	0,13	2,67	—
	0,25	2,33	3,0
	0,51	1,96	2,8
	0,76	1,76	4,5
	1,27	1,62	2,2
W —5% ThO_2	0,25	2,12	0,5
	0,51	1,72	0,6
	0,76	1,49	1,0
	1,27	1,14	0,8
W —5% Re	0,25	2,60	2,8
	0,51	2,35	3,1
	0,76	2,03	2,6
	1,27	1,66	3,0
W —26% Re	0,25	2,97	3,0
Mo —0,5% Ti	0,25	1,74	1,3
	0,51	1,19	3,8
	0,76	1,02	10,0
	1,27	0,98	—
TZM (Mo — 0,5% Ti — 0,06% Zr)	0,25	2,03	1,9
	0,51	1,78	—
	0,76	1,59	2,2
	1,02	1,59	2,1
	1,27	1,57	2,4
TZC (Mo — —1,25% Ti — —0,15% Zr)	0,76	1,84	1,5
	1,02	1,65	—
	1,27	1,51	1,0
Su 16 (Nb—11% W—3% Mo — —2% Hf— —0,08% C)	0,25	0,94	1,4
	0,51	0,96	2,7
	0,66	0,82	2,7
	0,89	0,87	1,9
Su 31 (Nb—17% W —3,5% Hf— —0,12% C)	0,51	1,47	9,9
	0,76	1,37	7,2
	1,02	1,03	7,5

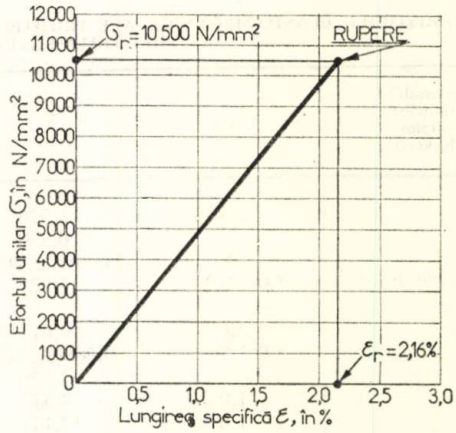


Fig. 2. Curba caracteristică a trihitelor franceze din alumină-corindon cu dimensiunea secțiunii transversale $d = 1$ μm (întindere monoaxială statică la temperatura standard normală).

mecanică, echilibru fazic etc.) sau de la o reacție chimică, iar trihitele formîndu-se — de cele mai multe ori — pe baza unui fenomen fizic sau chimic în fază gazoasă *. De exemplu, în Franța au fost elaborate mai multe metode de preparare a filamentelor, toate bazate pe utilizarea unei faze gazoase intermediare.

Filamentele (fibrele vischers) de alumină-corindon, obținute în Franța, au lungimi l de 3—15 mm și arii A ale secțiunii transversale de 1 — 1 000 μm². Ele se prezintă sub forma unor benzi (fîșii) foarte flexibile, fiecare trihit fiind un monocristal de mare perfecțiune superficială, cu densitate redusă de dislocări. S-a stabilit cu precizie că gradul de perfecțiune al trihitelor este cu atît mai ridicat, cu cît dimensiunile geometrice ale filamentelor sînt mai reduse.

După cum rezultă din figura 2, trihitele de alumină se comportă elastic pînă la rupere, rezultînd: $\sigma_r = 10{,}5$ kN/mm², $\varepsilon_r = 2{,}16\%$ și $E = 485$ kN/mm². Modulul de elasticitate E nu depinde de aria A a secțiunii transversale a trihitelor de alumină, spre deosebire de rezistența de rupere σ_r, care este dependentă de A (fig. 3).

Pentru $A > 100$ μm², rezistența de rupere $\sigma_r^{+20°C}$ a trihitelor rămîne aproximativ constantă (fig. 3, a),

* Sublimarea-condensarea unei spețe date în fază gazoasă.

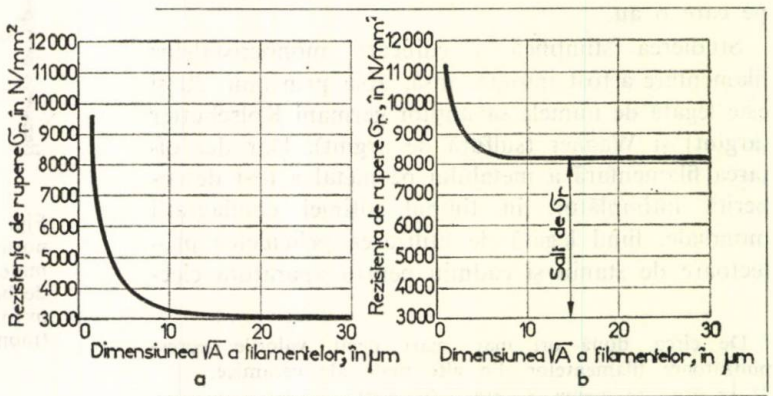


Fig. 3. Dependența rezistenței de rupere (întindere monoaxială statică la temperatura standard normală) de aria (A a) secțiunii transversale în cazul trihitelor franceze din alumină-corindon:
a — trihite nepolisate chimic; *b* — trihite polisate chimic (în acid ortofosforic concentrat).

Tabelul 3

FIBRE ŞI FILAMENTE (FIBRE WHISKERS) PENTRU MATERIALELE METALICE COMPOZITE. CARACTERISTICI FIZICO-MECANICE ŞI INDICATORI CALITATIVI

Tabel comparativ

Materialele fibrelor şi ale filamentelor (fibrelor whiskers)		Punctul de topire sau de înmuiere, K, °C	Caracteristici elastomecanice *			Indicatorii calitativi			Diametrul mediu * al fibrelor şi filamentelor, μm
			densitatea ρ, kg/m³	rezistenţa de rupere σ_r, kN/mm²	modulul de elasticitate E, kN/mm²	σ_r/ρ, (kN.m)kg	E/ρ, (kN.m)kg	σ_r/E	
FIBRE (Fibre continue)									
STICLOASE	Sticla (sortimente speciale)	973—1 173 (700—900)	2 550—2 660	3,43—5,01	72,08—99,54	$1{,}346 \cdot 10^6$—$1{,}884 \cdot 10^6$	$2{,}827 \cdot 10^7$—$3{,}742 \cdot 10^7$	0,048—0,050	10
	Silicea, cuarţul (oxid de siliciu — SiO_2)	1 933(1660)	2 190	5,83	72,08	$2{,}664 \cdot 10^6$	$3{,}291 \cdot 10^7$	0,081	35
POLICRISTALINE	Alumina (oxid de aluminiu-Al_2O_3)	2 313(2040)	3 150	2,06	171,62	$0{,}654 \cdot 10^6$	$5{,}448 \cdot 10^7$	0,012	—
	Zirconul (silicat de zirconiu, natural- $ZrSiO_4$; oxid de zirconiu-ZrO_2)	2 923(2650)	4 840	2,06	343,23	$0{,}425 \cdot 10^6$	$7{,}092 \cdot 10^7$	0,006	—
	Carbon-grafitul (C)	3 923(3650)	1 500	2,40	205,94	$1{,}602 \cdot 10^6$	$13{,}729 \cdot 10^7$	0,012	5
	Nitrura de bor (BN)	3 253(2980)	1 900	1,37	89,24	$0{,}723 \cdot 10^6$	$4{,}697 \cdot 10^7$	0,015	7
MULTIFAZICE	Borul (B)	2 573(2 300)	2 360	2,75	377,56	$1{,}164 \cdot 10^6$	$15{,}998 \cdot 10^7$	0,007	115
	Carbura de bor (B_4C)	2 723(2 450)	2 360	2,27	480,53	$0{,}960 \cdot 10^6$	$20{,}361 \cdot 10^7$	0,005	—
	Carbura de siliciu (SiC)	2 963(2 690)	4 090	2,06	480,53	$0{,}504 \cdot 10^6$	$11{,}749 \cdot 10^7$	0,004	76
	Borura de titan (TiB_2)	3 253(2 980)	4 480	1,03	507,98	$0{,}230 \cdot 10^6$	$11{,}339 \cdot 10^7$	0,002	—
METALICE	Wolframul (W)	3 673(3 400)	19 400	3,98	405,01	$0{,}205 \cdot 10^6$	$2{,}088 \cdot 10^7$	0,010	13
	Molibdenul (Mo)	2 893(2 620)	10 200	2,20	356,96	$0{,}215 \cdot 10^6$	$3{,}500 \cdot 10^7$	0,006	25
	Reniul (Re-41)	1 623(1 350)	8 260	1,99	164,75	$0{,}241 \cdot 10^6$	$1{,}995 \cdot 10^7$	0,012	25
	Oţelul obişnuit (OL 42)	1 673(1 400)	7 740	4,12	199,07	$0{,}532 \cdot 10^6$	$2{,}572 \cdot 10^7$	0,021	13
	Beriliul (Be)	1 553(1 280)	1 830	1,27	240,26	$0{,}691 \cdot 10^6$	$13{,}129 \cdot 10^7$	0,005	127
FILAMENTE (Fibre whiskers)									
CERAMICE	Alumina (oxid de aluminiu-Al_2O_3)	2 313(2 040)	3 960	20,59	425,61	$5{,}200 \cdot 10^6$	$10{,}748 \cdot 10^7$	0,048	3—10
	Oxidul de beriliu (BeO)	2 843(2 570)	2 850	13,04	343,23	$4{,}576 \cdot 10^6$	$12{,}043 \cdot 10^7$	0,038	10—30
	Carbura de bor (B_4C)	2 723(2 450)	2 520	13,73	480,53	$5{,}448 \cdot 10^6$	$19{,}068 \cdot 10^7$	0,029	—
	Carbura de siliciu (SiC)	2 963(2 690)	3 180	20,59	480,53	$6{,}476 \cdot 10^6$	$15{,}111 \cdot 10^7$	0,043	1—3
	Nitrura de siliciu (Si_3N_4)	2 173(1 900)	3 180	13,73	377,56	$4{,}317 \cdot 10^6$	$11{,}873 \cdot 10^7$	0,036	—
	Grafitul (C)	3 923(3 650)	1 660	19,53	700,19	$11{,}762 \cdot 10^6$	$42{,}180 \cdot 10^7$	0,028	—
METALICE	Cromul (Cr)	2 163(1 890)	7 200	8,86	240,26	$1{,}230 \cdot 10^6$	$3{,}337 \cdot 10^7$	0,037	—
	Cuprul (Cu)	1 356(1 083)	8 920	2,93	123,56	$0{,}124 \cdot 10^6$	$1{,}385 \cdot 10^7$	0,024	—
	Fierul (Fe)	1 813(1 540)	7 830	13,04	199,07	$1{,}666 \cdot 10^6$	$2{,}542 \cdot 10^7$	0,066	—
	Nichelul (Ni)	1 728(1 455)	8 980	3,84	212,80	$0{,}428 \cdot 10^6$	$2{,}370 \cdot 10^7$	0,018	—

* Valorile numerice indicate corespund temperaturii standard normale ($t_n = +20°C$).

Observaţii: 1. Valoarea teoretică a indicatorului σ_r/E este egală cu 0,10 [12]. 2. Nu s-a dispus de date privind toate valorile diametrului mediu al fibrelor şi filamentelor incluse în tabel.

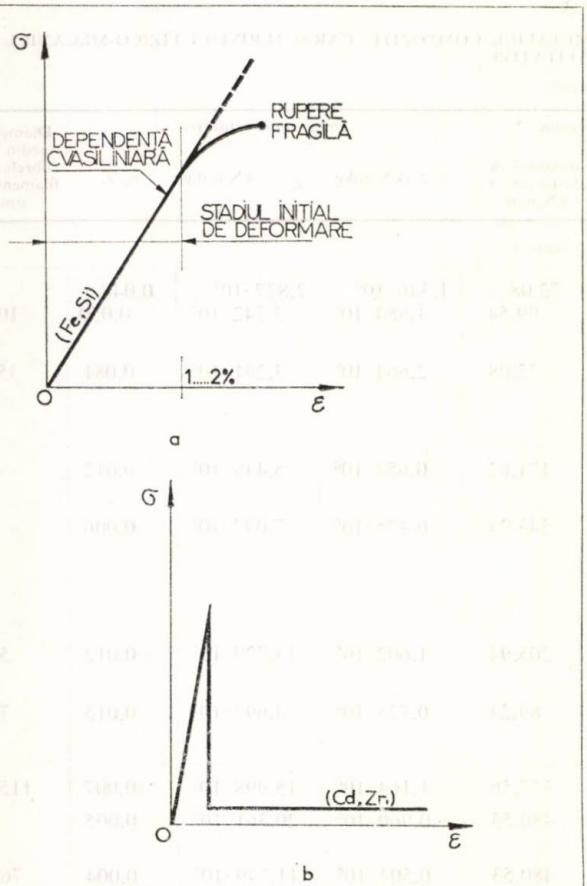


Fig. 4. Curbele caracteristice tipice, fundamentale, ale monocristalelor filamentare, solicitate static la întindere monoaxială ($t_n = +20°C$):

a — corespunde majorității elementelor chimice cunoscute (Fe, Si etc.); *b* — corespunde anumitor metale (de tipul Cd. Zn etc.), care au rețea de cristalizare cu fețe centrate sau hexagonală.

fiind egală cu circa 3 kN/mm². Pentru $A<100$ μm², $\sigma_r^{+20°C}$ crește însă rapid cu scăderea lui A, în cazul unui A de ordinul 1 μm² rezultînd $\sigma_r^{+20°C} > 10$ kN/mm². O dependență calitativ similară $\sigma_r = \sigma_r(A)$ a fost obținută și în cazul trihitelor supuse polisării chimice, numai că, în acest din urmă caz, datorită eliminării defectelor superficiale, performanțele mecanice sînt considerabil mai mari. Astfel, pentru $A = 1-1\,000$ μm², $\sigma_r^{+20°C}$ este aproximativ egal cu sau mai mare de 8 kN/mm² (valoare medie — fig. 3, b).

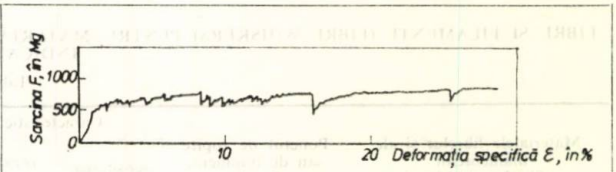


Fig. 5. Curba caracteristică a filamentelor (vischersurilor) de alaun cu $d = 11\mu$ m, solicitate static la întindere monoaxială ($t_n = +20°C$) [31].

Încercările standard la *întindere (tracțiune)*, efectuate în condițiile temperaturii normale ($t_n = +20°C$), au demonstrat că filamentele prezintă — după caz — două tipuri fundamentale de curbe caracteristice, exemplificate calitativ în figura 4 [9]. Uneori, însă, curba caracteristică poate avea caracter ceva mai complicat (fig. 5) [5].

Deși determinarea caracteristicilor elastice ale monocristalelor filamentare are mare valoare și importanță practică, într-o serie de cazuri alegerea filamentelor pentru armare fiind decisă de mărimea modulului E, deocamdată se cunosc destul de puține lucrări referitoare la chestiunea respectivă [25]. Conform cu [26], în majoritatea cazurilor a rezultat, însă, că modulul E corespunzător filamentelor are valori care diferă puțin și nesemnificativ de cele corespunzătoare materialului masiv (tab. 4), alte rezultate considerîndu-se eronate (din motive de precizie imperfectă a măsurărilor, cea mai exactă dovedindu-se a fi metoda ultrasonică).

Rezistența mecanică la întindere (σ_r) a monocristalelor filamentare depinde de diametrul lor (d). De regulă, rezistența mecanică a filamentelor se apropie de cea a metalului masiv pentru $d>30-40$ μm și crește brusc față de cea a metalului masiv pentru $d = 10-2$ μm (fig. 6). Așa cum rezultă din lucrările [1, 5—7, 9, 27, 53], rezistența de rupere σ_r (valori medii) se poate aprecia cu următoarele formule empirice:

1) pentru filamentele din cupru, fier, nichel, cobalt și alumină:

$$\sigma_r = \frac{a}{d} + b; \qquad \text{N/mm}^2 \qquad (1)$$

Tabelul 4

MODULUL DE ELASTICITATE LONGITUDINAL AL UNOR FIRE ȘI FILAMENTE, ÎN CONDIȚIILE TEMPERATURII STANDARD NORMALE ($t_n = +20°C$)

Produsul și materialul acestuia	E, N/mm²		
	determinat cu metoda ultrasonică	indicat în literatura de specialitate mai veche	corespunzător materialului masiv
Fir din oțel cu $d = 0{,}1$ mm	205 940	196 133 ... 205 640	(210 000)
Fir din wolfram cu $d = 10$ μm	348 136	355 000	—
Whiskers din α-Al_2O_3	431 493 ... 480 526	185 346* ... 487 391	490 333
	431 493 ... 480 526	617 819* ... 1 235 638*	490 333
	431 493 ... 480 526	1 523 953* ... 2 265 336*	563 882
Whiskers din α-SiC	558 979 ... 588 399	88 260* ... 853 179*	563 882
Whiskers din MoO_3	343 233 ... 372 653	—	—

* Valori eronate.

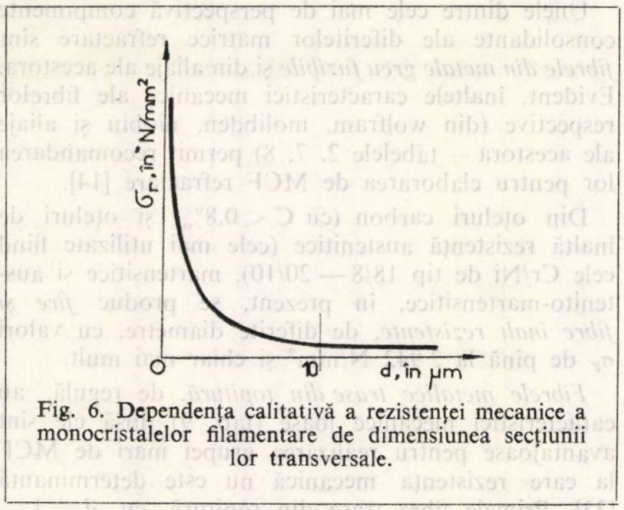


Fig. 6. Dependența calitativă a rezistenței mecanice a monocristalelor filamentare de dimensiunea secțiunii lor transversale.

2) pentru filamentele din cadmiu și zinc:

$$\sigma_r = \frac{a}{d^2} + b, \qquad \text{N/mm}^2 \qquad (2)$$

în care constantele a și b au valorile indicate în tabelul 5.

Tabelul 5

VALORILE CONSTANTELOR a ȘI b (FORMULELE 1 ȘI 2)

	Materialul filamentelor (fibrelor whiskers)	Constanta a	Constanta b
I	Cupru (Cu)	4 100	+360
	Fier (Fe)	1 630	−500
	Nichel (Ni)	620	+230
	Cobalt (Co)	1 200	−450
	Alumină (Al_2O_3)	1 470	+100
II	Cadmiu (Cd)	2 110	+ 17
	Zinc (Zn)	1 270	+ 90

Pe seama diminuării ponderii defectelor active interne și a defectelor de suprafață, care — fiind cele mai periculoase * — sînt determinante (așa cum s-a constatat experimental [23, 55]), rezistența mecanică a filamentelor sporește, de asemenea, cu micșorarea lungimii lor l.

Cum o dovedește marea cantitate de rezultate experimentale cunoscute [1—104], înalta rezistență mecanică a filamentelor este intim cuplată cu perfecțiunea lor fizico-chimică internă și superficială.

Cu temperatura, caracteristicile elastomecanice ale monocristalelor filamentare se modifică — calitativ — la fel cu cele ale materialelor masive [57, 58], numai că la rupere nu se constată urme ale unei deformări plastice sensibile [8, 10, 13].

* Cele mai periculoase defecte de suprafață ale monocristalelor filamentare sînt treptele de creștere, care constituie puternici concentratori de eforturi unitare și generează, deci, fie distrugerea (cazul materialelor fragile), fie curgerea plastică (în urma apariției centrelor de dislocare, cazul materialelor tenace).

Caracteristicile elastomecanice ale trihitelor solicitate la *încovoiere*, în condițiile temperaturii standard normale ($t_n = +20°C$), sînt date în tabelul 6 [5, 9, 31, 60].

Tabelul 6

CARACTERISTICILE ELASTOMECANICE ALE TRIHITELOR (MONOCRISTALE FILAMENTARE) SOLICITATE LA ÎNCOVOIERE, ÎN CONDIȚIILE TEMPERATURII STANDARD NORMALE ($t_n = +20°C$)

Materialul trihitelor (fibrelor whiskers)	d, μm	σ_{ri}, kN/mm²	ε_{el}, %	Caracterul distrugerii
Cr	1,6	7,845	3,80	—
Ge	4,0	0,043	1,98	—
Mn	1,7	3,040	1,50	Fragil
Si	4,0	7,649	2,50	—
Si	16,0—18,0	4,903	—	—
Sn	—	1,471	3,00	Tenace
W	11,0	12,945	—	Tenace
BeO	—	14,710	1,00	—
Fe_3O	1,9	7,845	5,00	Tenace
MgO	1,0—3,0	24,026	—	Fragil
Si_3N_4	2,8	3,138	4,00	Fragil

Conform cu [10, 60, 73], *fluajul* fibrelor vischers cu $d > 10$ μm se supune, de regulă, acelorași legi ca și fluajul materialelor masive [57, 58]. În cazul filamentelor cu $d < 10$ μm, însă, curba tipică de fluaj este cea redată în figura 7 [60], iar rezistența tehnică de durată corespunzătoare rezultă din diagrame de tipul celei schematizate în figura 8.

Fibrele policristaline discrete. Fibrele de acest tip se pot obține prin: a) metode *mecanice* —

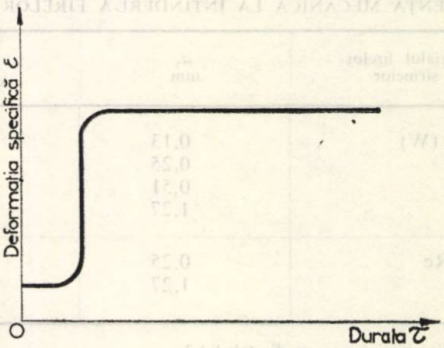


Fig. 7. Caracterul curbei tipice de fluaj a fibrelor vischers.

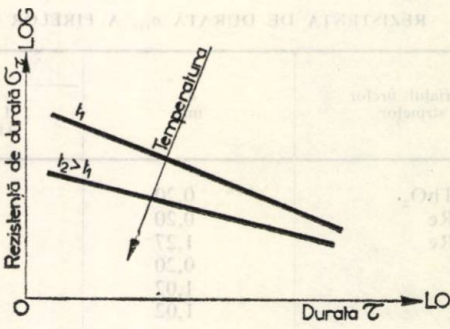


Fig. 8. Rezistența de durată a fibrelor vischers.

tăierea firelor în bucăţi, filarea pentru lîne metalice [33], injecţia [22, 30] şi laminarea din aliaje bifazice [30], respectiv b) metode *chimice* — recombinarea sărurilor halogenate [5, 54] şi descompunerea combinaţiilor organometalice [68, 69].

Prin recombinarea sărurilor halogenate s-au obţinut deja fibre de Cu + Fe, Cu + Ni, Co + Fe, Cu + + Fe + Co şi Cu + Fe + Al, cu $d = 10$ μm — 1,0 mm şi l chiar de peste 100 mm. Pînă în prezent, cele mai bine studiate sînt fibrele de Cu + Fe, pentru care $\sigma_r = 3\,923$ N/mm² [54].

Prin descompunerea combinaţiilor organometalice s-au realizat fibre de Fe + 1,21%C, policristaline, cu $d = 0{,}1 — 10{,}0$ (chiar 12 şi 30) μm şi $\sigma_r = 7\,845$ N/mm² [68, 69]. După o scurtă recoacere în vacuum la 900°C, fibrele respective au devenit plastice, cu $\sigma_r = 4\,903$ N/mm².

În [68] s-a comunicat chiar obţinerea unor fibre complexe stratificate.

Fibrele continue. În momentul prezent, fibrele continue se obţin prin trefilare [40, 86], tragere din topitură [33, 51], precipitare din fază gazoasă [31], prelucrare termochimică (a fibrelor de bază) [31] şi extrudare a suspensiilor [31].

Prin trefilare se obţin *fibre subţiri* din wolfram, molibden, cupru, titan, aliaje de fier, alame, bronzuri etc., cu $d = 10 — 20$ μm şi fibre *supersubţiri* (polisate electrolitic), cu $d = 3 — 6$ μm.

Pentru realizarea de MCF, cea mai mare valoare practică o are obţinerea *fibrelor înalt rezistente* din molibden, wolfram, titan, beriliu, aliaje ale acestora şi, de asemenea, aliaje ale fierului, respectiv oţeluri (tab. 2).

Unele dintre cele mai de perspectivă componente consolidante ale diferitelor matrice refractare sînt *fibrele din metale greu fuzibile* şi din aliaje ale acestora. Evident, înaltele caracteristici mecanice ale fibrelor respective (din wolfram, molibden, niobiu şi aliaje ale acestora — tabelele 2, 7, 8) permit recomandarea lor pentru elaborarea de MCF refractare [14].

Din oţeluri carbon (cu C < 0,8%) şi oţeluri de înaltă rezistenţă austenitice (cele mai utilizate fiind cele Cr/Ni de tip 18/8 — 20/10), martensitice şi austenito-martensitice, în prezent, se produc *fire şi fibre înalt rezistente*, de diferite diametre, cu valori σ_r de pînă la 2 942 N/mm² şi chiar mai mult.

Fibrele metalice trase din topitură, de regulă, au caracteristici mecanice joase (tab. 9), însă ele sînt avantajoase pentru realizarea grupei mari de MCF la care rezistenţa mecanică nu este determinantă [33]. Primele fibre trase din topitură, cu $d = 1 — 30$ μm, au fost cele de sticlă (pentru termoizolaţii), însă, în prezent, asemenea fibre se obţin deja din staniu, plumb, arsen, argint, aur, cupru, nichel, cobalt, fier, platină, iridiu, molibden, siliciu, germaniu, alamă, oţel Cr-Ni, aliaj Nb—Sn etc. [51]. Fibrele în discuţie sînt relativ ieftine şi, în condiţiile perfecţionării metodei de obţinere industrială a acestora, se crede [31] că ele vor face în curînd concurenţă monocristalelor filamentare, mai ales că se speră chiar tragerea de fibre din topitură de molibden.

Fibrele cu structură amorfă includ fibrele simple din sticlă sau din cuarţ (silice) şi fibrele din aceleaşi materiale *acoperite cu metale* (metalizate).

Deşi caracteristicile fibrelor de sticlă se cunoşteau încă din Egiptul antic, interesul pentru acestea a

Tabelul 7

REZISTENŢA MECANICĂ LA ÎNTINDERE A FIRELOR ŞI SÎRMELOR, ÎN CONDIŢIILE UNEI TEMPERATURI DE 1 373 K (1 100°C)

Materialul firelor şi sîrmelor	d, mm	σ_r, kN/mm²	Materialul firelor şi sîrmelor	d, mm	σ_r, kN/mm²
Wolfram (W)	0,13	0,89	W—26% Re	0,25	1,41
	0,25	0,81	TZM*	0,25	0,96
	0,51	0,73		1,27	0,59
	1,27	0,76			
W—5% Re	0,25	1,40	TZC*	0,25	1,27
	1,27	1,05		1,27	0,88

* Compoziţia chimică este cea din tabelul 2.

Tabelul 8

REZISTENŢA DE DURATĂ σ_{100} A FIRELOR ŞI SÎRMELOR, ÎN CONDIŢIILE UNOR TEMPERATURI RIDICATE

Materialul firelor şi sîrmelor	d, mm	σ_{100}, kN/mm²			
		1 273 K (1000°C)	1 366 K (1093°C)	1 373 K (1100°C)	1 477 K (1204°C)
W—1% ThO_2	0,20	—	0,51	—	0,36
W—3% Re	0,20	—	0,47	—	0,31
W—5% Re	1,27	0,83	—	0,59	—
TZM*	0,20	—	0,27	—	0,14
TZM*	1,02	0,60	—	0,42	—
TZC*	1,02	—	—	0,44	—

* Compoziţia chimică este cea din tabelul 2.

Tabelul 9

REZISTENȚA MECANICĂ LA ÎNTINDERE A FIBRELOR METALICE CONTINUE TRASE DIN TOPITURĂ, ÎN CONDIȚIILE TEMPERATURII STANDARD NORMALE ($t_n = +20°C$)

Materialul metalic	σ_r, kN/mm²	Materialul metalic	σ_r, kN/mm²
Staniu	0,147	Argint	0,637
Cupru	0,392	Platină	0,490
Fier	2,746	Platină-Rodiu	1,471
Unele fibre, izolate, de fier	circa 9,807*	Aliaje speciale	1,961 — 2,942 (și mai mult chiar)

* Valoare apropiată de cea teoretică limită, egală — după cum se știe [58] — cu 10 kN/mm².

Tabelul 10

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE CÎTORVA DINTRE CELE MAI CUNOSCUTE MĂRCI DE FIBRE DE GRAFIT, CORESPUNZĂTOARE SOLICITĂRII LA ÎNTINDERE ÎN CONDIȚIILE TEMPERATURII STANDARD NORMALE ($t_n = +20°C$)

Marca fibrelor de grafit	ρ, kg/m³	σ_r, kN/mm²	E, N/mm²
Grafit HM (Anglia)	1 940	2,059	411 879
Modmor I (Anglia)	2 000	1,373 — 2,059	372 653 — 441 299
Thornel —25 (S.U.A.)	1 430	1,236 — 1,373	171 616
Thornel —40 (S.U.A.)	1 560	1,716	274 586
Thornel —50 (S.U.A.)	1 630	2,157	343 233
Thornel —60 (S.U.A.)	1 700	2,226	411 879
Thornel —75 (S.U.A.)	1 860	2,354 — 2,550	509 946
Thornel —100 (S.U.A.)	—	3,452	689 407

renăscut abia după 1840. În prezent, în S.U.A. [70, 89, 95], s-au obținut fibre de sticlă, de înaltă rezistență (de tip S, cu $\sigma_r = 4\,119$ N/mm² și $E = 85\,318$ N/mm² sau cu $\sigma_r = 5\,492$ N/mm² și $E = 102\,970$ N/mm²), care sînt compatibile cu matricele polimerice și care au un cost relativ coborît. Asemenea fibre se utilizează cu succes pentru fabricarea de MCF cu matrice plastică, însă, deocamdată, utilizarea lor pentru armarea MCF metalice este dificilă (deși există o asemenea experiență pozitivă [95]), datorită unei determinate instabilități a caracteristicilor fibrelor de sticlă la acțiunea mediului, temperaturii înalte și sarcinilor mecanice.

Se dispune de informații conform cărora, în unele cazuri, rezistența de rupere a fibrelor de cuarț a ajuns la 24,5—36,3 kN/mm², în condițiile unei rezistențe de rupere a cuarțului masiv de numai $\sigma_r = 68{,}6 - 78{,}5$ N/mm² [3, 52].

Metalizarea fibrelor de sticlă și de cuarț are mare însemnătate pentru tehnologia elaborării de MCF, deoarece permite obținerea celei mai bune compatibilități între fibre și matricea metalică, asigurînd, totodată, creșterea stabilității și rezistenței fibrelor respective [34, 62]. Fibrele metalizate cu zinc, nichel, cupru sau oțel se disting prin elasticitate înaltă și rezistență mecanică ridicată [33]. Acoperirea fibrelor de sticlă și de cuarț se mai face, în prezent, cu trioxid de crom, cu substanțe refractare etc.

În actualitatea tehnică, *fibrele de bor și cele de carbon* se consideră ca fiind cele mai de perspectivă pentru realizarea industrială a MCF, deoarece: a) au densitate mică (1 430—1 830 kg/m³ pentru fibrele de carbon sau de grafit și 2 700 kg/m³ pentru fibrele de bor); b) au rezistență mecanică ridicată ($\sigma_r = 3\,432$ N/mm²); c) au elasticitate corespunzătoare, cu E ridicat ($E = 392\,266$ N/mm² pentru fibrele de bor și $E = 245\,166 - 392\,266$ N/mm² pentru fibrele de carbon).

În viitorul previzibil se pare că, în defavoarea fibrelor de sticlă, vor fi preferate fibrele de carbon / grafit, care se prognozează că vor deveni de două ori mai ieftine [72, 82, 88, 90, 91], au valori σ_r extraordinar de mari (pînă la 412 kN/mm²) și rigiditate suficient de înaltă (valori E pînă la 69 MN/mm² — de circa 6 ori mai mari decît cele corespunzătoare fibrelor de sticlă), totodată fiind mai bine termostabile [70]. De remarcat că fibrele de wolfram au aceeași rezistență mecanică și rigiditate, ca și fibrele de carbon / grafit, însă au o masă volumică de circa 10 ori mai mare.

Metalele sau materialele plastice armate cu fibre de carbon / grafit au facilitat realizarea unor MCF care, concomitent, s-au dovedit a fi suficient de ușoare și rezistente [59, 63, 71, 75, 78, 83], cu cea mai înaltă rigiditate [83], bune absorbante de zgomot și cu o neînsemnată cădere a rezistenței la oboseală [92].

Deocamdată, MCF armate cu fibre de carbon / grafit și-au căpătat cea mai largă utilizare în tehnologia aerospațială [43, 45, 71, 83, 101, 104]. În Japonia, fibrele de carbon / grafit se folosesc la fabricarea hîrtiei electroconductive, la confecționarea lagărelor din materiale plastice și, de asemenea, ca material anticorosiv [48].

Pentru întîia oară, fibrele de carbon s-au obținut la finele sec. XIX, însă fabricarea lor industrială masivă a început abia în 1950 în S.U.A., 1960 în

Anglia și 1961 în Japonia (tab. 10). Primele fibre de bor s-au realizat în 1956 în S.U.A. [82].

Fibrele ceramice. Marea grupă a fibrelor policristaline ceramice include: o întreagă serie de *oxizi* (MgO, Al_2O_3, ZnO_2, TiO_2), o întreagă serie de *carburi* (SiC, B_4C, B_4C_4) și o serie de alte *combinații chimice* (B_4Si, B_6Si, AlB_2, AlB_3, TiB_2).

Despre obținerea acestor fibre și caracteristicile lor mecanice, deocamdată, se știe destul de puțin [2, 16, 17, 24, 33, 46, 71, 95, 99 etc.].

Vischerizarea și MCF vischerizate. Procedeele de creștere a fibrelor vischers pe diverse materiale trase în sau aflate în stare de fibre, se numesc — în general — procedee de vischerizare *. Primele lucrări asupra vischerizării, cărora, la vremea respectivă, nu li s-a dat nici o urmare, au aparținut doctorului P. W. Erickson **, care a încercat să „lege" trihitele de alumină (coloidală) pe fibre de sticlă (în stare topită). Încercările mecanice efectuate pe fibre diferite (fibre RAE, fibre Thornel 25 etc.), în scopul cunoașterii comportării sub sarcină a acestora în urma vischerizării, au dovedit că rezistența lor de rupere prin încovoiere crește de circa 4 — 5 ori după vischerizare. S-a constatat, de asemenea, că, întrucît fibrele vischers sînt amplasate și orientate după direcții normale sau cvasinormale la fibre, caracteristicile mecanice ale MCF vischerizate sînt ameliorate uniform, în toate direcțiile, spre deosebire de caracteristicile mecanice ale MCF armate, care sînt ameliorate numai după anumite direcții, privilegiate.

După cum se știe încă de multă vreme [29, 35—38, 42, 44, 45, 50, 65, 67, 76, 79, 81, 84, 93, 96, 100 etc.], problema fundamentală a fibrelor vischers — problemă cu soluționare tehnică foarte dificilă — nu constă în producerea industrială a acestora, ci în utilizarea lor, deoarece aceasta din urmă este condiționată de realizarea prin tratamente speciale a unor interfețe corespunzătoare, de intimizare, între fibrele vischers și matrice. După ce, practic, s-a constatat că defectele existente la interfețele filamente-matrice diminuează considerabil influența pozitivă, favorabilă, a vischerizării, a apărut și s-a aplicat ideea asocierii fibrelor vischers la fibrele de întărire, în acest mod ameliorîndu-se sensibil contactarea și intimizarea filamentelor cu matricea MCF. Evident, în aceste din urmă condiții, fibrele vischers capătă funcțiile multiple ale unei rețele, ale unui schelet sau ale unui sistem de consolidare (armare) și ancorare.

Vischerizarea MCF cu matrice metalică sau nemetalică *** încă nu a depășit stadiul realizărilor incipiente, iar laboratoarele de cercetare-dezvoltare deocamdată furnizează prea puține informații în această direcție. După cîte se cunoaște, s-a realizat, s-a studiat și s-a optimalizat *creșterea fibrelor vischers din carbură de siliciu pe fibre de grafit*, primele analize furnizînd următoarele constatări mai importante:

— dimensiunile și tipul fibrelor vischers, precum și densitatea de populare cu fibrele respective, sînt mărimi care pot fi controlate în procesul de vischerizare;

— prin vischerizare se pot realiza, după dorință și necesități, filamente lungi cu densitate de populare redusă sau filamente scurte cu densitate de populare mare sau foarte mare;

— fibrele vischers se formează și cresc nu numai pe fibrele exterioare ale unui fascicul / schelet de fibre, ci și în spațiile dintre fibre, care se numesc interstiții;

— în cazurile unor interstiții importante, fibrele vischers sînt relativ mari, groase, iar în cazurile unor interstiții reduse, fibrele vischers sînt mici, subțiri și așa de fine, încît umplu toate golurile (rosturile); astfel, pe o fibră izolată de grafit, trihitele din carbură de siliciu au diametre de pînă la 0,5 μm, iar în spații foarte restrînse diametrul lor este de numai circa 100 Å.

În prezent, se studiază, de asemenea, vischerizarea MCF metalice și nemetalice folosind filamentele din carbură de siliciu sau din carbură de bor și fibrele de cuarț. Se apreciază, totodată, că utilizarea fibrelor vischers din materiale ceramice este avantajoasă din multiple puncte de vedere, fibrele respective fiind mai ușoare decît cele metalice și mai rezistente mecanic și termic (tab. 3). În plus, printr-o orientare convenabilă a filamentelor ceramice, materialelor tehnice MCF armate li se pot conferi caracteristici special direcționate cu valori pronunțate. Astfel, în direcții paralele cu direcția de orientare a fibrelor vischers, limita (tehnică) de elasticitate, respectiv rezistența de rupere și modulul (Young) de elasticitate longitudinal au valori deosebit de ridicate.

Au apărut, deci, posibilități tehnice de a realiza elemente de utilaje, piese mecanice, aparate, utilaje etc. care, printr-o alegere atentă a materialului adecvat matricei și a caracterului fibrelor vischers, precum și printr-o orientare în direcția privilegiată dorită a filamentelor respective, să corespundă exigențelor celor mai diferite utilizări.

După cum constata nordamericanul S u t t o n [12, 77], una dintre cele mai importante personalități științifice în domeniul fibrelor viskers, caracteristicile fizico-mecanice ale MCF vischerizate depind, în principal, de cantitatea de filamente înglobate în matricea de bază. Cercetînd serii de materiale MCF vischerizate, cu un conținut de fibre vischers de 30 — 50% vol., Sutton a obținut valori înalte ale caracteristicilor mecanice pentru rășinile (matrice de bază) consolidate cu fibre vischers din alumină și valori neobișnuit de ridicate ale caracteristicilor mecanice pentru cazurile fibrelor vischers din carbură de bor înglobate într-o matrice de aluminiu. Prin consolidarea argintului cu fibre vischers (24% vol.), Sutton a obținut, de asemenea, un MCF tehnic mai rezistent la întindere de circa 30 de ori față de materialul (argintul) neconsolidat, respectiv nearmat, această foarte ridicată rezistență mecanică menținîndu-se chiar în vecinătatea punctului de topire al argintului.

Solidificarea unidirecțională, sub un control precis, a anumitor aliaje binare, în condițiile utilizării compozițiilor eutectice, se poate solda — așa cum, de altfel, au dovedit-o cercetările de laborator și realizările industriale de amploare restrînsă, dar de

---

* Whiskerizing, în limba engleză.

** De la Nouvel Ordnance Laboratory (N.O.L.), S.U.A.

*** În special din rășini sintetice termorigide.

Tabelul 11

REZISTENȚA MECANICĂ A CÎTORVA MATERIALE METALICE COMPOZITE

Materialul compozit			V_f	σ_r, kN/mm²	σ_r/ρ, (kN.m) kg	Sursa bibliografică
Matricea metalică	Fibrele	Filamentele				
Aluminiu	SiO_2	—	0,47	0,89	$0,375 \cdot 10^6$	[18]
Aluminiu	Al_2O_3	—	0,35	1,11	$0,355 \cdot 10^6$	[77]
Aluminiu	Oțel	—	0,25	1,19	$0,302 \cdot 10^6$	[20]
Aluminiu	Al_2O_3	—	0,10	0,33	$0,117 \cdot 10^6$	[66]
Aluminiu	B	—	0,10	0,30	$0,113 \cdot 10^6$	[12]
Aluminiu	Be	—	0,04	0,23	$0,080 \cdot 10^6$	[12]
Aluminiu	—	$Cu\ Al_2$	0,16	0,27	$0,077 \cdot 10^6$	[66]
Aluminiu	—	B_4C	0,10	0,20	$0,076 \cdot 10^6$	[12]
Nichel	B	—	0,08	2,64	$0,367 \cdot 10^6$	[74]
Nichel	W	—	0,40	1,11	$0,086 \cdot 10^6$	[12]
Nichel	—	Al_2O_3	0,19	1,17	$0,150 \cdot 10^6$	[12]
Fier	—	Al_2O_3	0,36	1,63	$0,026 \cdot 10^6$	[12]
Aliaj Ni/Cr	Al_2O_3	—	0,09	1,75	$0,217 \cdot 40^6$	[12]
Aliaj Ni/Cr	W	—	0,22	0,50	$0,046 \cdot 10^6$	[12]
Argint	Oțel	—	0,44	0,45	$0,005 \cdot 10^6$	[61]
Argint	—	Al_2O_4	0,24	1,59	$0,018 \cdot 10^6$	[77]
Argint	—	Si_3O_4	0,15	0,27	$0,003 \cdot 10^6$	[56]
Titan	—	Mo	0,20	0,66	$0,011 \cdot 10^6$	[12]
Cupru	W	—	0,77	1,75	$0,010 \cdot 10^6$	[12]
Al-10,2Si	Al_2O_3	—	0,15	0,28	$0,010 \cdot 10^6$	[21]
Tantal	Ta_2C	—	0,29	1,06	$0,007 \cdot 10^6$	[66]
Cobalt	W	—	0,30	0,73	$0,006 \cdot 10^6$	[12]
Cobalt	Mo	—	0,17	0,36	$0,004 \cdot 10^6$	[12]
Oțel aliat inoxidabil (de tip 316)	W	—	0,18	0,40	$0,004 \cdot 10^6$	[12]

Notă: V_f reprezintă ponderea volumică a fibrelor sau filamentelor în matricea metalică.

dată foarte recentă [35] * — cu crearea unor materiale tehnice bifazice, la care una dintre faze este constituită din fibrele vischers orientate în direcția de solidificare. S-au realizat, astfel, noi serii de materiale MCF tehnice, dintre care se menționează: aluminiul consolidat cu fibre vischers din nitrat de aluminiu, tantalul consolidat cu fibre vischers din carbură de tantal etc. (tab. 11).

Prin procedee speciale (electroformare, injectare sau infiltrare etc.) s-au obținut, de asemenea, noi materiale metalice (MCF) vischerizate cu caracteristici mecanice de-a dreptul fantastice ($\sigma_r^{+20°C} \rightarrow$ $\rightarrow$15 kN/mm²), dintre care, exemplificativ, se citează nichelul (matrice de bază) armat cu filamente pe bază de wolfram (tungsten), cuprul (matrice de bază) armat cu filamente pe bază de tantal, magneziul (matrice de bază) armat cu filamente pe bază de aliaje speciale (de exemplu aliaje de tip Cr/Co/Mo/Fe) etc.

Cum s-a precizat anterior, materialele vischerizate ideale sînt acelea a căror matrice de bază „umectează" perfect toate fibrele vischers. Rareori, însă, acesta este cazul materialelor MCF cu matrice de bază metalică, la care contactul matrice / filamente este adeseori discontinuu, neregulat, putîndu-se produce interacțiuni reciproce **. A apărut astfel necesitatea realizării unor acoperiri speciale *** pentru fibrele vischers, care să constituie adevărate „bariere" și, în același timp, sisteme de intimizare-etanșare între matricea metalică de bază și filamente, creîndu-se noi materiale metalice compozite [12, 31, 34, 35, 42, 62, 79, 81, 96, 101 etc.].

Evident, acoperirile-barieră ale fibrelor vischers trebuie să fie compatibile cu fibrele respective și cu matricea de bază dată, adică să fie perfect aderente la filamente și matrice, să fie suficient de fine (subțiri), să nu fie solubile în matricea metalică de bază și, în plus, să fie mai refractare decît matricea în discuție.

Uneori, pentru a se realiza o bună legătură intimă și etanșă între fibrele vischers și matricea metalică, este necesară aplicarea de acoperiri duble pe filamentele de consolidare folosite, însă acoperirile acestea trebuie să fie extrem de fine (subțiri), pentru a asigura înglobarea (cufundarea) cît mai profundă în matricea metalică dată a fibrelor respective. Dacă grosimea acoperirilor filamentelor depășește anumite limite, bine precizate, atunci numai unele — prea puține — fibre vischers vor constitui structuri de consolidare efectivă a matricei metalice. S-a calculat, de exemplu, că o asemenea acoperire cu grosimea de 0,2 μm, aplicată pe o fibră vischers de secțiune circulară cu diametrul de 1 μm, micșorează cu aproximativ 50% volumul de umplere aferent fibrelor vischers identice cu cea exemplificată. Efectul favorabil al acoperirii fibrelor vischers este ilustrat, sugestiv și calitativ, în figura 9.

Pînă în prezent, s-au realizat și experimentat mai multe materiale metalice mixte consolidate cu fibre vischers acoperite, dintre care se menționează: argintul armat cu filamente acoperite cu aliaj titan /

* Ishida Y. ș.a. — Production of whisker crystal by straining Zn—Al eutectoid alloy at elevated temperatures. În: Scr. met., 1978, **12**, *11*, p. 999—1002.

** Cazul utilizării fibrelor vischers din alumină, care sînt reactive în multe dintre alternativele prezentînd interes practic.

*** Aplicate prin metoda pulverizării catodice (sputtering, sputtering of cathode — în limba engleză).

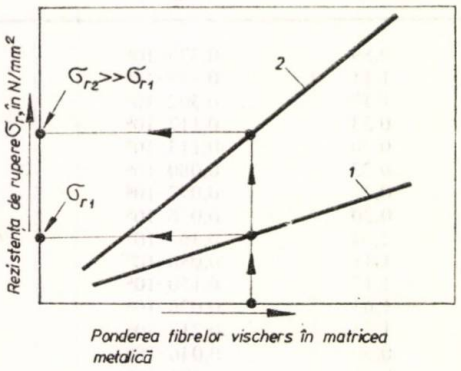


Fig. 9. Influenţa favorabilă a acoperirii filamentelor (fibrelor vischers) înglobate într-o matrice metalică (exemplificare calitativă pentru $t_n = +20°C$):
1 — filamente neacoperite; 2 — filamente acoperite.

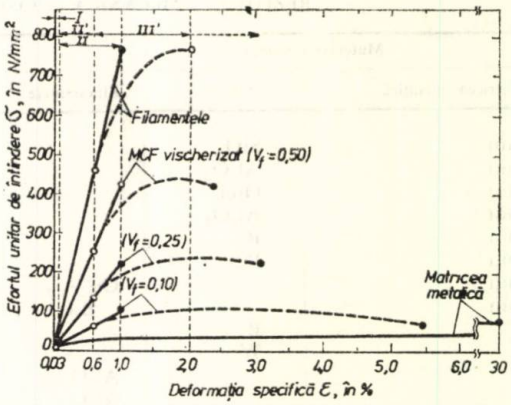


Fig. 10. Curbele caracteristice ($t_n = +20°C$) ale unei matrice metalice tenace armate cu filamente — echirezistente mecanic — fragile sau tenace (după Sutton [12]):
I — matrice elastică; *II* — matrice plastică şi filamente elastice; *II'*, *III'* — matrice plastică, filamente elastice şi plastice; (————) filamente elastice (fragile); (– – – – –) filamente plastice (tenace); O — limita de curgere; ● — distrugerea (ruperea → rezistenţa de rupere).

nichel *, aluminiul armat cu filamente din alumină acoperite cu aliaj nichel / crom de tip 80/20, cuprul consolidat cu filamente de alumină acoperite cu wolfram ** etc.

Primele aplicaţii industriale ale materialelor MCF vischerizate (fig. 10) au fost înregistrate în construcţia de echipament aerospaţial (pentru realizarea proeminenţelor ogivale anterioare ale rachetelor şi navelor aerospaţiale, pentru construirea bordurilor de atac ale aripilor avioanelor supersonice şi hipersonice, în construcţia motoarelor de propulsie aerospaţială etc.) şi de submarine, batiscafuri sau alte mijloace similare de mare adîncime. Se apreciază, de asemenea, că aerotransportul supersonic civil şi cu alte destinaţii va avea foarte mult de cîştigat dacă va apela la utilizarea materialelor metalice şi nemetalice de MCF wischerizate.

Pentru următorii zece-cincisprezece ani se întrevede trecerea la utilizarea practică largă a materialelor MCF vischerizate în construcţia de turbine cu abur sau cu gaze, de pompe centrifuge calde şi reci, de turbocompresoare, turbosuflante şi ventilatoare calde, de conducte tehnologice şi elemente pentru conducte calde şi reci, de recipiente şi alte echipamente termoenergetice, termonucleare şi termomecanice, de elemente pentru cuptoare tubulare tehnologice, alte cuptoare industriale şi cazane de abur, de mijloace de transport terestre sau acvatice, de cabluri şi benzi flexibile, de echipamente electrotehnice etc.

În materialele MCF vischerizate se pun mari speranţe, astăzi ele fiind unanim considerate ca materiale tehnice de bază ale viitorului previzibil. Se impune deci, încercarea fabricării la scară industrială a acestor materiale, pentru că numai astfel ele vor începe să devină materiale comune, produse curent şi deci ieftine. De observat că, deocamdată, pe plan mondial, această din urmă problemă încă nu a fost adusă în situaţia de a fi rezolvată. Succesele obţinute în condiţiile vischerizării aliajelor uşoare [31] au, în principal, un aşa-zis „caracter tehnologic", şi cu toate cercetările ample care se efectuează, mai ales în S.U.A., în direcţiile studierii şi utilizării compoziturilor, o concluzie definitivă despre rolul şi locul în tehnică al MCF, în general şi al MCF vischerizate, în particular, se va putea enunţa cu rigurozitate numai după examinarea minuţioasă şi multilaterală a caracteristicilor lor fizico-mecanice corespunzătoare diferitelor modalităţi de solicitare (simplă sau combinată).

* Această acoperire permite umectarea corespunzătoare a fibrelor vischers de către matrica metalică de bază, sarcina (solicitarea) mecanică aplicată matricei respective fiind integral transmisă fibrelor vischers.

** Recent, s-a constatat că wolframul şi cuprul nu sînt insolubile, cum s-a presupus la început pe baza diagramelor de echilibru.

Bibliografie

1. ALEKSANDROV, A. P., JURKOV, S. N. Iavlenie hrupkogo razrîva. Leningrad — Moskva, GTTI, 1933.
2. ALISIŢ, I. I. Vestnik maşinostroenia, 1977, **57**, *8*, p. 49—52.
3. ANDRIEVSKAIA, G. D. Visokoprocinie orientirovannie stekloplastiki. Moskva, Nauka, 1966, 21.
4. ARLEDTER, H. F. Synthetic fibers in papermaking. New York, Interscience, 1964 (Ch. 6).
5. BEREJKOVA, G. V. Nitevidnîe kristallî. Moskva, Nauka, 1969.
6. BERT, C. W. Sec. Int. Conf. Pressure Vessel Technol., San Antonio (Texas, U.S.A.), Oct. 1—4, 1973. I-Design and analysis. New York, ASME, 1973, p. 529—534.
7. BOKŞTEIN, S. Z. ş.a. Sb. Issled. po visokoprocinîm splavam i nitevidnim kristallam, Moskva, AN SSSR, 1963, 20.
8. BOKŞTEIN, S. Z., ş.a. FTT, 1970, **12**, *6*, 1629.
9. BRENNER, S. S. Acta metallurgica, 1956, **4**, p. 62.
10. BRENNER, S. S. J. Metals, 1962, **14**, *11*, p. 889.
11. BRENNER, S. S. Fiber composite materials, Metals Park-Ohio, ASM, 1965 (Ch. 2).
12. BROUTMAN, L. J., KROCK, R.H. (Eds.). Modern composite materials. Addison-Wesley Publ. Co., Reading (Mass., U.S.A.), 1967; Sovremennîe kompoziţionnie materiali. Moskva, Mir, 1970.
13. BROUZET, B., CONTE, R. C.r. Acad. Sci., 1965, **260**, p. 1089.
14. BURWOOD-SMITH, A. Fibre Sci. and Technol., 1970, **3**, *3*, p. 105.
15. CEAMIS, K. (Red.) Kompoziţionnie materiali. Per. s angl. Moskva, Maşinostroenie, 1978.
16. CHERRY, R. Fiberfrax ceramic fibre in the petrochemical industry. The Carborundum. Co., 1978.
17. CLAUSS, F. Engineer's guide to high temperature materials. Addison Wesley Publ. Co., Reading (Mass., U.S.A.), 1969.
18. CRATCHLEY, D., BAKER A. A. Metallurgia, 1964, **69**, p. 153.
19. CRATCHLEY, D. Metall Rev., 1965, **10**, *37*, p. 79.
20. DAVIS, L. W. Summary of the Tenth Refractory Composites, Composites Working Group Meeting, 1965, *Aug.*, p. 550—554.
21. DENNISON, B. H. ş.a. Pap. pres. at Eleventh Refractory Composites Working Group Meeting, Los Angelos, 1966, *Jan.*

22. FRANȚEVICI, I. N. ș.a. Kompoziționnîe materialî voloknistogo stroenia. Kiev, Naukova dumka, 1970.
23. GHEMINOV, V. M., KOPIEV, I. M. Tr. Inst. metall. im. A. A. Baikova „Metallurghia, metallovedenie, fiz.-him. metodî issled.", Moskva, AN SSSR, 1962, *10*, p. 202.
24. GOGOȚI, G. A. ș.a. Probl. procinosti, 1975, *12* (*78*), p. 25—34.
25. GOLOVIN, S. A., ZUEV V. S. Portbl. procinosti, 1976, *1* 79, p. 23—26.
26. GRIBKOV, V. N. ș.a. Poroșkovaia metall., 1970, *3*, p. 84.
27. GYNLAI, Z. Phys., 1954, **138**, p. 317.
28. HABRAKEN, L., COUTSOURADIS D. L'amélioration de la résistance des matériaux. Le dorcissement par dispersion et le renforcement par fibre. Liège, 1966.
29. HOROȘUN, L. P., MASLOV B. P. Meh. kompozith. materialov, 1979. *1*, p. 3—9.
30. IVANOVA, V. S. ș.a. Ustalost i hrupkost metalliceskih materialov. Moskva, Nauka, 1968.
31. IVANOVA, V.S. ș.a. Aliuminievîe i magnievîe splavî, armirovannîe voloknami. Moskva, Nauka, 1974.
32. JECH, R. W. ș.a. Proc. 6th Sagamore Ordonance Materials Research Conf., Composite materials and composite structures, 1959, p. 116—139.
33. KAROLL-PORNINSKI, T. Materiali buduşcego. Moskva, Himia, 1966.
34. KARPINOS, D. M., FEDORENKO, V. K. Probl. procinosti, 1976, *4* (*82*), p. 62—65.
35. KARPINOS, D. M. ș.a. Novîe kompoziționnîe materialî. Kiev, Vișcia școla, 1977.
36. KARPINOS, D. M. ș.a. Procinost kompoziționnih materialov. Kiev, Nauk. dumka, 1978.
37. KELLY, A., TYSON, W. R. High strength materials, New York, J. Wiley, 1965, p. 578—602.
38. KELLY, A., DAVIES, G. J. Metall Rev., 1965, **10**, *37*, p. 1.
39. KELLY, A. Strong solids. Oxford, Clarendon Press, 1973; Visokoprocinîe materiali. Moskva, Mir, 1976.
40. KOLPAȘNIKOV, A. I. ș.a. Visokoprocinaia nerjaveiuşciaia provoloka. Moskva, Metallurgia, 1971.
41. KONIEV, I. M., OVCINSKI A. S. Razruşenie metallov, armirovannîh voloknami. Moskva, Nauka, 1977.
42. KREIDER, K. (Red.) Kompoziționnîe materialî. T. 4. Kompoziționnîe materiali s metalliceskoi, matriței. Per. s angl. Moskva Mașinostroenie, 1978.
43. LANDES, R. E., MORRIS, E. E. Proc., 32rd Annu. Conf. Reinforc. Plast. (Compos. Inst.: Discover Reinforc. Plast., Washington, D. C., 1977. New York, 1977, 11 B) 1—10.
44. LARK, R. F. Sec. Int. Conf. Pressure Vessel Technol., San Antonio (Texas, U.S.A.), Oct. 1—4, 1973. I Design and analysis. New York, ASME, 1973, p. 573—580.
45. LINGER, K. R., PRATCHETT, A. G. Composites, 1977, **8**, *3*, p. 139—144.
46. Mc CREIGHT, L. R. ș.a. Ceramic and graphite whiskers, A survey of the technology, Vol. 1. New York, Academic Press, 1965.
47. Mc DANELS, D. L. ș.a. Metals Progress, 1960, **79**, *12*, p. 118.
48. MIKAWA, S. Chem. Econ,. and Rev., 1970, **2**, *8*, p. 43.
49. MORDEN, J. F. C. Metal Industry, 1960, **96**, p. 495.
50. NICHOLLS, R. Composite construction materials handbook. Englewood Clifs, New York, Prentice — Hall, 1976.
51. NIXDORF, I. Proc. Roy. Soc., London, 1970, A 319, *1536*, p. 17.
52. NOLLET, C. Aeronaut. et astronaut., 1977, *4*, p. 20—24.
53. ODING, I. A., KOPIEV, I. M. Tr. Inst. metall. im. A. A. Baikova „Metallurghia, metallovedenie, fiz.-him. metodî issled.", Moskva, AN SSSR, 1962, *11*, p. 99.
54. ODING, I. A., KOPIEV I. M. Sb. Issled. po vîsokoprocinîm splavam i nitevidnîm kristallam, Moskva, AN SSSR, 1963.
55. OSIPIAN, I. A. Probl. metallovedenia i fiz. metallov, 1964, *36*, p. 101.
56. PARRATT, N. J. Powder Met., 1964, **7**, *14*, p. 152.
57. PAVEL, A. Materiale și rezistențe admisibile folosite în construcția de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare și petrochimică. București, Editura didactică și pedagogică, 1967.
58. PAVEL, A. Elemente de inginerie mecanică și întreținerea utilajelor tehnologice petrochimice. Vol. I, fascicula 1, 2 și 3. Ploiești, Institutul de petrol și gaze, 1976.
59. PEARCE, D. G. Fibre Sci. and Technol., 1970, **3**, *2*, p. 129.
60. PEARSON, G. L. ș.a. Acta Metallurgica, 1957, **5**, p. 181.
61. PIEHLER, H. R. Trans. AIME, 1965, **233**, p. 12.
62. PLETENEȚKI, G. E., GOLOVIN, V. N. Probl. procinosti, 1976, *2* (*80*), p. 49—53.
63. PROSEN, S. P. Fibre Sci. and Technol., 1970, **3**, 2, p. 81.
64. RAUCH, H. W., SUTTON, W. H. Metals/Materials Congr., Cleveland, ASM, 1965, oct. 18.
65. REXER, J., ANDERSON E. Polym. Eng. Sci., 1979, **19**, *1*, p. 1—11.
66. SALKIND, M. J. ș.a. Pap. pres. at the Symp. on Whisker Technology, 58th Ann. Meet., Philadelphia, AIChE, 1965, Dec. 5—9.
67. SCHIMMBÖLLER H., Ruge, J. Werkstofftechnik/J. Mater. Technol., 1974, 5, 7, p. 366—373.
68. SCHLADITZ, H. Metallkunde, 1958, **59**, *1*, p. 19.
69. SCHLADITZ, H. Pat. BRD nr. 1224934, 1967.
70. SCHRAMM, R. E., KASEN, M. B. Mater. Sci. Eng., 1977, **30**, *3*, p. 187—204.
71. SCHULMAN, S. High temperature resistant fibres. Intersience, 1969, p. 21.
72. SCHWARTZ, N. B. Iron Age, 1970, **206**, *17*, p. 55.
73. SEREBRIAKOV, A. V. ș.a. FTT, 1955, 7, p. 858.
74. SHAVER, R. C., WITHERS, J. C. Summary of the Tenth Refractory Composites Working Group Meeting, 1965, *Aug.*, p. 538—549.
75. STANDAGE, A. E., PRESCOTT, R. Nature, 1966, **211**, p. 169.
76. STÖCKEL, D. Metall, 1974, **28**, *3*, p. 250—254.
77. SUTTON, W. H., CHORNE, J. Fiber composite materials, Metals Park-Ohio, ASM, 1965.
78. TROFIMOV, V. V. ș.a. Fiz. procinosti kompoziție. materialov. Materialî Vses. seminara, Leningrad, 1977—1978., Leningrad, 1978, p. 89—95.
79. TSAI, S. W., HAHN, H. T. Trans. Jap. Soc. Compos. Mater., 1976, **2**, *2*, p. 47—51.
80. UINTON, DJ., SKAL E. (Red.) Volokonnîe kompoziționnîe materialî. Per. s angl. Moskva, Metallurghia, 1978.
81. VASILASH, G. S. Manuf. Eng. (U.S.A.), 1978, **80**, *2*, p. 60—64.
82. VOLKOVA, N. S. ș.a. Polucenie ugolnîh i grafitovîh volokon iz prirodnîh i sinteticeskih voloknistîh materialov. Moskva, Izd. Vses. nauci. issled. inst. iskusstv. volokna, 1970.
83. WATT, W. Kunstst. — Plast., 1970, **17**, *11*, p. 444.
84. WYLIE, H. K. ș.a. Weld. Metal Fabric., 1971, **38**, *6*, p. 214—219.
85. * * * Proc. Roy. Soc., 1964, *A* 282, p. 1—154.
86. * * * Sb. Visokoprocinaia stal. Moskva, Metallurghia, 1965, p. 215.
87. * * * Fiber composite materials. Metals Park-Ohio, ASM, 1965; Voloknistîe kompoziționnîe materialî. Moskva, Mir, 1967.
88. * * * Mater. Engng., 1968, **68**, *2*, p. 49.
89. * * * Industr. Res., 1969, *Oct.*, p. 59.
90. * * * J. Composite Mater., 1969, **3**, *Oct.*, p. 684.
91. * * * The Engineer, 1969, **229**, 59434.
92. * * * Kunstst. — Berat., 1970, **15**, *9*, p. 838—843.
93. * * * Amer. Mach., 1970, **114**, *14*, p. 87—90.
94. * * * Struktura i svoistva jaroprocinîh metalliceskih materialov. Sb. nauci. dokl. Moskva, ȚNIITMAȘ, 1970.
95. * * * Sb. Sovremennîe kompoziționnîe materialî. Moskva, Mir, 1970.
96. * * * Composite reliability. A Symp. pres. at Las Vegas (Nevada, U.S.A.), Apr. 15—16, 1974. Philadelphia, ASTM, 1975.
97. * * * Fibre reinforced materials: design and engineering applications. Proc. Conf., London, 23—24 March, 1977. London, Inst. Civ. Eng., 1977.
98. * * * Designing with fibre reinforced materials. Conf., London, 27—28 Sept., 1977. London — New York, Mech. Eng. Publ., 1977.
99. * * * Fiberfrax — Ceramic fibre. Resistant Materials Bull. nr. 18, The Carborundum Co., Ltd, England, 1977.
100. * * * J. Metals, 1977, **29**, *12*, p. 9—11.
101. * * * Applications of space flight in material science and technology. Proc. Conf. Galtherstburg, Md, Apr. 20—21, 1977. Washington, U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1978, p. 520.
102. IVANOVA, V. S. ș.a. Metalli, uprocinennîe voloknami. Moskva, Nauka, 1973.
103. OBRAZȚOV, I. F. ș.a. Optimalnoe armirovanie obolocek vrașcenia iz kompoziționnîh materialov. Moskva, Mașinostroenie, 1977.
104. ISPAS, ȘT. ș.a. Mecanica materialelor pentru construcțiile aerospațiale. București, Ed. Academiei R.S.R., 1978.

Intrat în redacție: 3. IX. 1980

* * *

STANDARDE DE STAT APROBATE ÎN PERIOADA 01—31 IANUARIE 1981

L. INDUSTRIA CHIMICĂ.

L 22	5658—81	Coloranți organici. Scări de gri pentru determinarea rezistenței vopsirilor	81—08—01	5658—73
L 48	7761—81	Echipament de protecție din cauciuc. Mănuși electroizolante	81—08—01	7761—75

STADARDE DE STAT ANULATE ÎN PERIOADA 01—31 IANUARIE 1981

Indice alfa-numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data anulării	Motivul anulării
L 51	6255—65	Materiale plastice Determinarea rezistenței la plesnire	81—01—16	Metoda descrisă în standard nu se aplică în practică

HORIA PAVEN
VIORICA DOBRESCU

Reologia compozitelor polimerice.

IV. Ecuații reologice în cadrul vîscoelasticității liniare

C.Z. 678.01: 532.135

Descrierea și interpretarea satisfăcătoare a răspunsului mecanic al compozitelor polimerice se poate obține într-o primă aproximație folosind metoda operatorilor liniari vîscoelastici pentru deducerea ecuațiilor reologice. Sînt prezentate principalele consecințe ale acestei abordări în cazul compozitelor formate din doi componenți cu comportare liniar vîscoelastică. Se menționează îndeosebi efectul interesant al anizotropiei reologice de tip calitativ, specific compozitelor cu componenți liniar vîscoelastici al căror reprezentant tipic îl constituie tocmai compozitele polimerice, și care reflectă largul spectru de proprietăți mecanice potențiale.

The satisfactory description and interpretation of the mechanical response of polymer composites may be obtained as a first approximation using the method of viscoelastic linear operators to deduce the rheological equations. The main consequences of this approach in the case of composites consisting of two components with viscoelastic linear behaviour are presented. It is pointed out the interesting effect of the qualitative rheological anisotropy which is specific to the composites with viscoelastic linear components, the polymer composite reflecting the wide spectrum of potential mechanical properties.

Достатогно тоьное описание механического оведения полимерных композитов можно получить в первом приближении используя метод линейных вязкоупругих операторов для вывода реологических уравнений. Представлены наиболее важные последствия такого подхода в случае композитов, составленных из двух компонентов с линейно вязкоупругим поведением. Подгёркироется интересный эффект реологической анизотропии качественного типа, специфический для композитов с линейно вязкоупругими компонентами, типичным представителем которых являются как раз полимерные композиты и который отражает широкий спектр возможных механических свойств.

Exprimînd cantitativ acele proprietăți ale materialelor care le determină răspunsul macroscopic la solicitări mecanice, ecuațiile reologice reprezintă în cazul compozitelor polimerice o perfecționare de ordin calitativ în raport cu ecuațiile reologice pentru materiale monofazice obișnuite.

Obținerea formei explicite a ecuațiilor reologice prezintă un interes deosebit datorită faptului că în acest mod mărimile care caracterizează răspunsul mecanic al materialului rezultă într-un mod natural.

Rezolvarea acestei chestiuni prezintă, chiar și în cazurile limită relativ simple de comportare — pur elastică și respectiv pur vîscoasă, dificultăți serioase. Cu atît mai mult în cazul comportării vîscoelastice, caracteristice materialelor polimerice, datorită cuplării simultane atît a efectelor elastice și respectiv vîscoase în cadrul fiecărui component în parte, cît mai ales ca rezultat al interacțiunii mixte — între componenți, tipice cazului compozitelor, rezultă comportări interesante care se cer explicate și modelate corespunzător [1—3].

Din păcate, diferențele sînt uneori sensibile între datele experimentale și modelele teoretice propuse, reflectînd în realitate valabilitatea limitată a ipotezelor simplificatoare făcute în mod obișnuit, cînd nu se iau în considerare simultan efectele adeziunii componenților, al aglomerării fazei disperse în faza continuă, distribuția formei și mărimii fazei disperse, interacțiunile specifice acesteia etc.

În cazul materialelor polimerice prezența efectelor de memorie termomecanică, a temperaturii, frecvenței de solicitare, precum și al diferiților factori de mediu complică sensibil problema evaluărilor cantitative suficient de precise, rezultînd un semnificativ grad de dificultate mai ales atunci cînd toți componenții se caracterizează prin comportări de tip vîscoelastic.

Stabilirea formei concrete a dependenței tensiune-deformație, exprimată prin intermediul ecuațiilor

Fiz. HORIA PAVEN și dr. ing. VIORICA DOBRESCU, Institutul de cercetări chimice — București.

reologice trebuie făcută pornindu-se de la modele simple, liniare, capabile totuși să exprime particularitățile comportării vîscoelastice ale compozitului format din doi sau mai mulți componenți polimerici.

Trebuie avut, desigur, în vedere faptul că în mod firesc comportarea mecanică a compozitelor reale nu se poate obține doar prin ponderarea simplă a unor modele fundamentale unidimensionale de comportare.

Avantajul principal al abordării problemei pe baza modelelor mecanice constă însă în faptul că există astfel posibilitatea de a controla în mod sistematic creșterea gradului de complexitate a modelului propus pentru a exprima cît mai fidel reologia compozitului real. Astfel se evită recurgerea la utilizarea unor parametri empirici sau semiempirici a căror interpretare este, natural, ambiguă.

O precizare importantă trebuie făcută, în sfîrșit, și în privința posibilității de a exprima proprietățile fizice ale unui compozit sub forma unor legi simple de amestec. Într-adevăr, nu întotdeauna un astfel de deziderat poate fi realizat. Aceasta se poate întîmpla atît independent de concentrațiile componenților, cît și pentru un anumit domeniu de compoziții. După cum se știe, există o dependență de concentrație, bine definită și cel mai adesea într-o formă foarte complicată, a morfologiei compozitului, atît ca rezultat al modificării naturii unuia sau a mai multor componenți datorită prezenței celorlalți parteneri, cît și datorită efectului de inversie de fază. Pe de altă parte, există posibilitatea ca proprietățile individuale ale componenților să fie mai puțin semnificative separat decît răspunsul lor global într-o alegere specifică.

Metoda operatorilor vîscoelastici constituie în cazul compozitelor cu componenți vîscoelastici un mijloc eficace și natural de obținere, corespunzător unor morfologii date, a ecuațiilor reologice ale compozitului pornind de la ecuațiile reologice ale componenților [4].

În general, ecuația reologică exprimînd comportarea vîscoelastică liniară este de forma:

$$P\sigma = Q\varepsilon \tag{1}$$

unde P și Q sînt operatorii vîscoelastici diferențiali, liniari

$$P = p_0 + p_1 D + \ldots + p_m D^m = \sum_{r=0}^{m} p_r D^r$$

$$Q = q_0 + q_1 D + \ldots + q_n D^n = \sum_{r=0}^{m} q_r D^r \tag{2}$$

p_r și q_r sînt parametrii reologici caracteristici, $D^r = d^r/dt^r$ (derivata de ordinul r în raport cu timpul) iar σ și ε reprezintă tensiunea, respectiv deformația. În mod obișnuit parametrii reologici includ informații privitoare la dependența comportării mecanice de variabile termodinamice cum sînt presiunea, temperatura, compoziția etc.

În cazul unui compozit polimeric se pune problema concretă a determinării ecuației sale reologice astfel încît parametrii reologici să exprime, cel puțin într-o primă aproximație, dependența lor de parametrii reologici ai componenților și fracțiile de volum corespunzătoare pentru morfologii limită ale compozitului [4].

a. *Compozitul cu morfologie fibrilară.* Acest caz este analizat din punctul de vedere al răspunsului mecanic corespunzător unei solicitări în lungul fibrelor, paralele între ele (fig. 1). Sub acțiunea forței F, liniile de forță care străbat materialul se distribuie atît în regiunea matricei „m" cît și în regiunea componentului „dispers" „a", iar alungirea compozitului și cele corespunzătoare componenților sînt egale. Prin urmare, avem prin definiție, pentru tensiuni și respectiv pentru deformații relațiile:

$$\sigma = v_m\sigma_m + v_a\sigma_a, \qquad \varepsilon = \varepsilon_m = \varepsilon_a \tag{3}$$

Cei doi componenți sînt caracterizați prin ecuațiile reologice:

$$P_m\sigma_m = Q_m\varepsilon_m$$
$$P_a\sigma_a = Q_a\varepsilon_a \tag{4}$$

și ținînd seama de relațiile de mai sus se obține succesiv:

$$P_a P_m\sigma_m = P_a Q_m\varepsilon$$
$$P_m P_a\sigma_a = P_m Q_a\varepsilon \tag{5}$$

Rezultă ecuația reologică:

$$[P_m P_a]\sigma = [(1 - v)P_a Q_m + vP_m Q_a]\,\varepsilon \tag{6}$$

unde $v_a = v$, $v_m = 1 - v$ sînt fracțiile de volum ale celor doi componenți.

b. *Compozitul cu morfologie lamelară.* Este analizat din punctul de vedere al răspunsului mecanic corespunzător unei solicitări F normale la o succesiune de straturi plane, paralele între ele, de material — „matrice" („m"), și component „dispers" („a"), (fig. 2). Sub acțiunea acestei forțe, care se exercită cu aceeași valoare asupra tuturor straturilor, rezultă deformații diferite a căror însumare ponderată determină deformația totală. Așadar, relațiile de definiție pentru

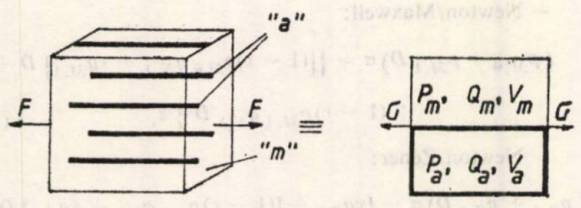


Fig. 1. Modelul de cuplare în paralel.

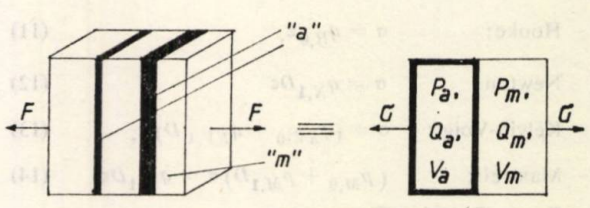


Fig. 2. Modelul de cuplare în serie.

mărimile corespunzătoare compozitului și componenților sînt:

$$\varepsilon = v_m\varepsilon_m + v_a\varepsilon_a, \quad \sigma = \sigma_m = \sigma_a \tag{7}$$

unde v_m și v_a au semnificația de mai sus.

Ecuațiile reologice caracteristice corespunzătoare celor doi componenți vîscoelastici sînt din nou de forma (1)

$$\begin{aligned} P_m\sigma &= Q_m\varepsilon_m \\ P_a\sigma &= Q_a\varepsilon_a \end{aligned} \tag{8}$$

astfel încît, ținînd seama de relațiile de mai sus, se obține succesiv:

$$\begin{aligned} P_mQ_a\sigma &= Q_aQ_m\varepsilon_m \\ P_aQ_m\sigma &= Q_aQ_m\varepsilon_a \end{aligned} \tag{9}$$

Ecuația reologică a compozitului considerat este:

$$[(1 - v)P_mQ_a + vP_aQ_m]\sigma = [Q_mQ_a]\,\varepsilon \tag{10}$$

Ecuațiile reologice (6) și (10) obținute corespund unor cazuri tipice limită de morfologii. Este interesant de observat că în cazul în care este analizat cazul morfologiei lamelare, răspunsul mecanic corespunzător unei forțe paralele la straturile lamelare „m"/„a" este dat evident de ecuația reologică (6).

După cum rezultă din relațiile (6) și (10) care exprimă ecuațiile reologice corespunzătoare unor cazuri fundamentale, comportarea reologică este diferită pentru cele două tipuri de morfologii cel puțin din punct de vedere cantitativ, dar această deosebire este în general de ordin calitativ. Comportarea vîscoelastică a componenților induce astfel un nou tip de anizotropie — *anizotropia calitativă*. Acest efect este însoțit, pe de altă parte, și de posibilitatea ca materialul compozit să aibă o comportare diferită, cel puțin cantitativ — dar în general ea este calitativ diferită — de cea a componenților.

Această comportare este tipică pentru compozitele formate din componenți cu comportare vîscoelastică, în speță pentru compozitele polimerice.

Avînd în vedere spectrul de comportări reologice posibile în cadrul vîscoelasticității liniare, precum și modificarea parametrilor reologici ai fiecărui component, ecuațiile reologice ale compozitului vor prezenta o impresionantă diversitate de comportări mecanice astfel încît pentru interpretarea răspunsului mecanic al unui compozit este util să se dispună de o catalogare a celor mai frecvente cazuri posibile. În continuare, se consideră cazul a doi componenți vîscoelastici care parcurg independent spectrul de comportări mecanice corespunzătoare ecuațiilor reologice:

— Hooke: $\sigma = q_{H,0}\varepsilon,$ (11)

— Newton: $\sigma = q_{N,1}D\varepsilon$ (12)

— Kelvin-Voigt: $\sigma = (q_{KV,0} + q_{KV,1}D)\,\varepsilon,$ (13)

— Maxwell: $(p_{M,0} + p_{M,1}D)\,\sigma = q_{M,1}D\varepsilon,$ (14)

— Zener (Poynting-Thomson):

$$(p_{Z,0} + p_{Z,1}D)\,\sigma = (q_{Z,0} + q_{Z,1}D)\,\varepsilon \tag{15}$$

— Jeffreys (Lethersich):

$$(p_{J,0} + p_{J,1}D)\,\sigma = (q_{J,1}D + q_{J,2}D^2)\,\varepsilon, \tag{16}$$

— Alfrey-Burgers:

$$(p_{AB,0} + p_{AB,1}D + p_{AB,2}D^2)\,\sigma = (q_{AB,1}D + q_{AB,2}D^2)\,\varepsilon, \tag{17}$$

unde, după cum se știe, $q_{H,0}$, $q_{N,1}$, $q_{KV,0}$, $q_{KV,1}$, $p_{M,0}$, $p_{M,1}$, $q_{M,1}$, $p_{Z,0}$, $p_{Z,1}$, $q_{Z,0}$, $q_{Z,1}$, $p_{J,0}$, $p_{J,1}$, $q_{J,2}$, $p_{AB,0}$, $p_{AB,1}$, $p_{AB,2}$, $q_{AB,1}$ și $q_{AB,2}$, sînt parametrii reologici caracteristici corespunzători modelelor respective de comportare.

Prin cuplarea a doi componenți „m" și „a" parcurgînd cele șapte tipuri de comportare, (11)—(17), rezultă 28 de ecuații reologice distincte.

În cazul cuplării în paralel, compozitul „m"/„a" este caracterizat succesiv prin ecuațiile de stare:

— Hooke/Hooke: $\sigma = \left[(1 - v)q^{(1)}_{H,0} + vq^{(2)}_{H,0}\right]\varepsilon,$ (18)

— Hooke/Newton: $\sigma = [(1 - v)q_{H,0} + vq_{N,1}D]\,\varepsilon,$ (19)

— Hooke/Kelvin-Voigt:

$$\sigma = \{[(1 - v)q_{H,0} + vq_{KV,0}] + vq_{KV,1}D\}\,\varepsilon, \tag{20}$$

— Hooke/Maxwell:

$$\begin{aligned}(p_{M,0} + p_{M,1}D)\,\sigma = \{&(1 - v)p_{M,0}q_{H,0} + \\ &+ [(1 - v)p_{M,1}q_{H,0} + vq_{M,1}]D\}\,\varepsilon,\end{aligned} \tag{21}$$

— Hooke/Zener:

$$\begin{aligned}(p_{Z,0} + p_{Z,1}D)\sigma = \{&[(1 - v)p_{Z,0}q_{H,0} + vq_{Z,0}] + \\ &+ [(1 - v)p_{Z,1}q_{H,0} + vq_{Z,1}]D\}\,\varepsilon,\end{aligned} \tag{22}$$

— Hooke/Jeffreys:

$$\begin{aligned}(p_{J,0} + p_{J,1}D)\sigma = \{&(1 - v)p_{J,0}q_{H,0} + \\ &+ [(1 - v)p_{J,1}q_{H,0} + vq_{J,1}]\,D + vq_{J,2}\,D^2\}\,\varepsilon,\end{aligned} \tag{23}$$

— Hooke/Alfrey-Burgers:

$$\begin{aligned}(p_{AB,0} + p_{AB,1}D + p_{AB,2}D^2)\sigma = \{&(1 - v)p_{AB,0}q_{H,0} + \\ &+ [(1 - v)p_{AB,1}q_{H,0} + vq_{AB,1}]D + (1 - v)p_{AB,2}q_{H,0} + \\ &+ vq_{AB,2}]D^2\}\,\varepsilon,\end{aligned} \tag{24}$$

— Newton/Newton:

$$\sigma = \left\{\left[(1 - v)q^{(1)}_{N,1} + vq^{(2)}_{N,1}\right]D\right\}\varepsilon, \tag{25}$$

— Newton/Kelvin-Voigt:

$$\sigma = \{vq_{KV,0} + [(1 - v)q_{N,1} + vq_{KV,1}]\,D\}\,\varepsilon, \tag{26}$$

— Newton/Maxwell:

$$\begin{aligned}(p_{M,0} + p_{M,1}D)\,\sigma = \{&[(1 - v)p_{M,0}q_{N,1} + vq_{M,1}]\,D + \\ &+ (1 - v)p_{M,1}q_{N,1}D^2\}\,\varepsilon,\end{aligned} \tag{27}$$

— Newton/Zener:

$$\begin{aligned}(p_{Z,0} + p_{Z,1}D)\,\sigma = \{&vq_{Z,0} + [(1 - v)p_{Z,0}q_{N,1} + vq_{Z,1}]\,D + \\ &+ (1 - v)p_{Z,1}q_{N,1}D^2\}\,\varepsilon,\end{aligned} \tag{28}$$

– Newton/Jeffreys:

$$(p_{J,0} + p_{J,1}\,D)\sigma = \{[(1-v)p_{J,0}\,q_{N,1} + vq_{J,1}]D + [(1-v)p_{J,1}\,q_{N,1} + vq_{J,2}]\,D^2\}\,\varepsilon, \quad (29)$$

– Newton/Alfrey-Burgers:

$$(p_{AB,0} + p_{AB,1}\,D + p_{AB,2}\,D^2)\,\sigma = \{[(1-v)p_{AB,0}\,q_{N,1} + vq_{AB,1}]\,D + [(1-v)p_{AB,1}\,q_{N,1} + vq_{AB,2}]\,D^2 + (1-v)p_{AB,2}\,q_{N,1}\,D^3\}\,\varepsilon, \quad (30)$$

– Kelvin-Voigt/Kelvin-Voigt:

$$\sigma = \{[(1-v)\,q^{(1)}_{KV,0}] + vq^{(2)}_{KV,0}] + [(1-v)\,q^{(1)}_{KV,1} + vq^{(2)}_{KV,1}]\,D\}\,\varepsilon, \quad (31)$$

– Kelvin-Voigt/Maxwell:

$$(p_{M,0} + p_{M,1}\,D)\sigma = \{(1-v)p_{M,0}\,q_{KV,0} + [(1-v)(p_{M,0}\,q_{KV,1} + p_{M,1}\,q_{KV,0}) + vq_{M,1}]D + (1-v)p_{M,1}\,q_{KV,1}\,D^2\}\,\varepsilon, \quad (32)$$

– Kelvin-Voigt/Zener:

$$(p_{Z,0} + p_{Z,1}\,D)\sigma = \{[(1-v)p_{Z,0}\,q_{KV,0} + vq_{Z,0}] + [(1-v)(p_{Z,0}\,q_{KV,1} + p_{Z,1}\,q_{KV,0}) + vq_{Z,1}]D + (1-v)p_{Z,1}\,q_{KV,1}\,D^2\}\,\varepsilon, \quad (33)$$

– Kelvin-Voigt/Jeffreys:

$$(p_{J,0} + p_{J,1}\,D)\,\sigma = \{(1-v)p_{J,0}\,q_{KV,0} + [(1-v)(p_{J,0}\,q_{KV,1} + p_{J,1}\,q_{KV,0}) + vq_{J,1}]\,D + [(1-v)p_{J,1}\,q_{KV,1} + vq_{J,2}]\,D^2\}\,\varepsilon, \quad (34)$$

– Kelvin-Voigt/Alfrey-Burgers:

$$(p_{AB,0} + p_{AB,1}\,D + p_{AB,2}\,D^2)\,\sigma = \{(1-v)p_{AB,0}\,q_{KV,0} + [(1-v)(p_{AB,0}\,q_{KV,1} + p_{AB,1}\,q_{KV,0}) + vq_{AB,1}]\,D + [(1-v)(p_{AB,1}\,q_{KV,1} + p_{AB,2}\,q_{KV,0}) + vq_{AB,2}]\,D^2 + (1-v)p_{AB,2}\,q_{KV,1}\,D^3\}\,\varepsilon, \quad (35)$$

– Maxwell/Maxwell:

$$\left[p^{(1)}_{M,0}\,p^{(2)}_{M,0} + \left(p^{(1)}_{M,0}\,p^{(2)}_{M,1} + p^{(2)}_{M,0}\,p^{(2)}_{M,1}\right] + p^{(1)}_{M,1}\,p^{(2)}_{M,1}\,D^2\right]\sigma = \left\{\left[(1-v)p^{(2)}_{M,0}\,q^{(1)}_{M,1} + vp^{(1)}_{M,0}\,q^{(2)}_{M,1}\right]D + \left[(1-v)p^{(2)}_{M,1}\,q^{(1)}_{M,1} + vp^{(1)}_{M,1}\,q^{(2)}_{M,1}\right]D^2\right\}\varepsilon, \quad (36)$$

– Maxwell/Zener:

$$[p_{M,0}\,p_{Z,0} + (p_{M,0}\,p_{Z,1} + p_{Z,0}\,p_{M,1})\,D + p_{M,1}\,p_{Z,1}\,D^2]\,\sigma = \{vp_{M,0}\,q_{Z,0} + [(1-v)p_{Z,0}\,q_{M,1} + v(p_{M,0}\,q_{Z,1} + p_{M,1}\,q_{Z,0})]\,D + [(1-v)p_{Z,1}\,q_{M,1} + vp_{M,1}\,q_{Z.1}]D^2\}\,\varepsilon, \quad (37)$$

– Maxwell/Jeffreys:

$$[p_{M,0}\,p_{J,0} + (p_{M,0}\,p_{J,1} + p_{J,0}\,p_{M,1})\,D + p_{M,1}\,p_{J,1}\,D^2]\sigma = \{[(1-v)p_{J,0}\,q_{M,1} + vp_{M,0}\,q_{J,1}]\,D + [(1-v)p_{J,1}\,q_{M,1} + v(p_{M,0}\,q_{J,2} + p_{M,1}\,q_{J,1})]\,D^2 + vp_{M,1}\,q_{J,2}\,D^3\}\,\varepsilon \quad (38)$$

– Maxwell/Alfrey-Burgers:

$$[p_{M,0}\,p_{AB,0} + (p_{M,0}\,p_{AB,1} + p_{AB,0}\,p_{M,1})\,D + (p_{M,0}\,p_{AB,2} + p_{M,1}\,p_{AB,1})\,D^2 + p_{M,1}\,p_{AB,2}\,D^3]\sigma = \{[(1-v)p_{AB,0}\,q_{M,1} + vp_{M,0}\,q_{AB,1}]\,D + [(1-v)p_{AB,1}\,q_{M,1} + v(p_{M,0}\,q_{AB,2} + p_{M,1}\,q_{AB,1})]\,D^2 + [(1-v)p_{AB,2}\,q_{M.1} + vp_{M,1}\,q_{AB,2}]\,D^3\}\,\varepsilon, \quad (39)$$

– Zener/Zener:

$$\left[p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,0} + \left(p^{(1)}_{Z,0}\,p^{(2)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,0}\,p^{(1)}_{Z,1}\right)D + p^{(1)}_{Z,1}\,p^{(2)}_{Z,1}\,D^2\right]\sigma = \left\{\left[(1-v)p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,0} + vp^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,0}\right] + \left[(1-v)\left(p^{(2)}_{Z,0}\,q^{(1)}_{Z,1} + p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,0}\right) + v\left(p^{(1)}_{Z,0}\,q^{(2)}_{Z,1} + p^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,0}\right)\right]D + \left[(1-v)p^{(2)}_{Z,1}\,q^{(1)}_{Z,1} + vp^{(1)}_{Z,1}\,q^{(2)}_{Z,1}\right]D^2\right\}\varepsilon \quad (40)$$

Zener/Jeffreys:

$$[p_{Z,0}\,p_{J,0} + (p_{Z,0}\,p_{J,1} + p_{J,0}\,p_{Z,1})\,D + p_{Z,1}\,p_{J,1}\,D^2]\,\sigma = \{(1-v)p_{J,0}\,q_{Z,0} + [(1-v)(p_{J,0}\,q_{Z,1} + p_{J,1}\,q_{Z,0}) + vp_{Z,0}\,q_{J,1}]\,D + [(1-v)p_{J,1}\,q_{Z,1} + v(p_{Z,0}\,q_{J,2} + p_{Z,1}\,q_{J,1})]\,D^2 + p_{Z,1}\,q_{J,2}\,D^3\}\,\varepsilon, \quad (41)$$

– Zener/Alfrey-Burgers:

$$[p_{Z,0}\,p_{AB,0} + (p_{Z,0}\,p_{AB,1} + p_{AB,0}\,p_{Z,1})\,D + (p_{Z,0}\,p_{AB,2} + p_{Z,1}\,p_{AB,1})\,D^2 + p_{Z,1}\,p_{AB,2}\,D^3]\,\sigma = \{(1-v)p_{AB,0}\,q_{J,0} + [(1-v)(p_{AB,1}\,q_{Z,0} + p_{AB,0}\,q_{Z,1}) + vp_{Z,0}\,q_{AB,1}]\,D + [(1-v)(p_{AB,1}\,q_{Z,1} + p_{AB,2}\,q_{Z,0}) + v(p_{Z,0}\,q_{AB,2} + p_{Z,1}\,q_{AB,1}\,D^2 + [(1-v)p_{AB,2}\,q_{Z,1} + vp_{Z,1}\,q_{AB,2}]\,D^3\}\,\varepsilon \quad (42)$$

– Jeffreys/Jeffreys:

$$\left[p^{(1)}_{J,0}\,p^{(2)}_{J,0} + \left(p^{(1)}_{J,0}\,p^{(2)}_{J,1} + \bar{p}^{(2)}_{J,0}\,\bar{p}^{(1)}_{J,1}\right)D + p^{(1)}_{J,1}\,p^{(2)}_{J,1}\,D^2\right]\sigma = \left\{\left[(1-v)p^{(2)}_{J,0}\,q^{(1)}_{J,1} + vp^{(1)}_{J,0}\,q^{(2)}_{J,1}\right]D + \left[(1-v)p^{(2)}_{J,0}\,q^{(1)}_{J,2} + p^{(2)}_{J,1}\,q^{(1)}_{J,1}\right) + v\left(p^{(1)}_{J,0}\,q^{(2)}_{J,2} + p^{(1)}_{J,1}\,q^{(2)}_{J,1}\right)\right]D^2 + \left[(1-v)p^{(2)}_{J,1}\,q^{(1)}_{J,2} + vp^{(1)}_{J,1}\,q^{(2)}_{J,2}\right]D^3\right\}\varepsilon, \quad (43)$$

– Jeffreys/Alfrey-Burgers:

$$[p_{J,0}\,p_{AB,0} + (p_{J,0}\,p_{AB,1} + p_{AB,0}\,p_{J,1})\,D + (p_{J,0}\,p_{AB,2} + p_{J,1}\,p_{AB,1})\,D^2 + p_{J,1}\,p_{AB,2}\,D^3]\,\sigma = \{[(1-v)p_{AB,0}\,q_{J,1} + vp_{J,0}\,q_{AB,1}]\,D + [(1-v)(p_{AB,0}\,q_{J,2} + p_{AB,1}\,q_{J,1}) + v(p_{J,0}\,q_{AB,2} + p_{J,1}\,q_{AB,1})]\,D^2 + [(1-v)(p_{AB,1}\,q_{J,2}) + p_{AB,2}\,q_{J,1}) + vp_{J,1}\,q_{AB,2}]D^3 + (1-v)p_{AB,2}\,q_{J,2}\,D^4\}\,\varepsilon, \quad (44)$$

— Alfrey-Burgers/Alfrey-Burgers:

$$\left[p^{(1)}_{AB,0}p^{(2)}_{AB,0} + \left(p^{(1)}_{AB,0}p^{(2)}_{AB,1} + p^{(2)}_{AB,0}p^{(1)}_{AB,1}\right)D + \right.$$

$$+ \left(p^{(1)}_{AB,0}p^{(2)}_{AB,2} + p^{(1)}_{AB,1}p^{(2)}_{AB,1} + p^{(2)}_{AB,0}p^{(1)}_{AB,1}\right)D^2 +$$

$$\left. + \left(p^{(1)}_{AB,1}p^{(2)}_{AB,2} + p^{(2)}_{AB,1}p^{(1)}_{AB,2}\right)D^3 + p^{(1)}_{AB,2}p^{(2)}_{AB,2}D^4\right]\sigma =$$

$$= \left\{\left[(1-v)p^{(2)}_{AB,0}q^{(1)}_{AB,1} + vp^{(1)}_{AB,0}q^{(2)}_{AB,1}\right]D + \right.$$

$$+ \left[(1-v)\left(p^{(2)}_{AB,0}q^{(1)}_{AB,2} + p^{(2)}_{AB,1}q^{(1)}_{AB,1}\right) + v\left(p^{(1)}_{AB,0}q^{(2)}_{AB,2} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + p^{(1)}_{AB,1}q^{(2)}_{AB,1}\right)\right]D^2 + \left[(1-v)\left(p^{(2)}_{AB,1}q^{(1)}_{AB,2} + p^{(2)}_{AB,2}q^{(1)}_{AB,1}\right) + \right.$$

$$\left. + v\left(p^{(1)}_{AB,1}q^{(2)}_{AB,2} + p^{(1)}_{AB,2}q^{(2)}_{AB,1}\right)\right]D^3 +$$

$$\left. + \left[(1-v)p^{(2)}_{AB,2}q^{(1)}_{AB,2} + vp^{(1)}_{AB,2}q^{(2)}_{AB,2}\right]D^4\right\}\varepsilon, \quad (45)$$

obținute în virtutea ecuației reologice generale (6).

Ecuațiile reologice prezentate, (18)—(45), pun în evidență în mod explicit dependența parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenților și fracțiile de volum corespunzătoare pentru o morfologie dată.

În cazul în care componenții sînt caracterizați prin modele mai simple de comportare, dar calitativ asemănătoare, se obțin pentru compozit ecuații reologice calitativ identice cu cele ale componenților — în cazurile H/H, (16); N/N (25) și KV/KV, (31). Pe de altă parte, după cum rezultă din relațiile (36), (40), (43) și (45), ecuațiile reologice corespunzătoare compozitelor M/M, Z/Z, J/J și AB/AB diferă calitativ de cele ale componenților și exprimă, în general, o comportare mecanică mai complexă decît a acestora.

Prin cuplarea în paralel a unor modele de comportare de tip solid vîscoelastic (H, (11); KV (13) și Z (15) rezultă în general ecuații reologice descriind tot compozite de tip solid vîscoelastic — cazurile H/H, (18); H/KV, (20) H/Z, (22); KV/KV, (31); KV/Z, (33) și Z/Z, (40) în timp ce prin cuplarea unor modele de tip fluid vîscoelastic rezultă comportări tot de tip fluid vîscoelastic — cazurile N/N, (25); N/M, (27); N/J, (29); N/AB, (30); M/M, (36); M/J, (38), M/AB, (39); J/J, (43); J/AB, (44) și AB/AB, (45).

În cazul unor sisteme compozite mixte de tipul solid vîscoelastic / fluid vîscoelastic, ecuația reologică generală, (10) corespunzînd cuplării în paralel conduce întotdeauna la comportări rezultante de tipul solid vîscoelastic — cazurile H/N, (19); H/M, (21); H/J, (23); H/AB, (24); N/KV, (26); N/Z, (28); KV/M, (32); KV/J, (34); KV/AB, (35); M/Z, (37); Z/J, (41) și Z/AB, (42).

În continuare sînt prezentate cele 28 de ecuații reologice distincte obținute pornind din nou de la ecuațiile reologice (11)—(17) pentru componenți, corespunzător cuplării în serie. Se obțin, pe baza ecuației reologice generale (10), succesiv, diferite compozite „m"/„a" caracterizate prin ecuațiile reologice:

— Hooke/Hooke:

$$\left[(1-v)q^{(2)}_{H,0} + vq^{(1)}_{H,0}\right]\sigma = q^{(1)}_{H,0}q^{(2)}_{H,0}\varepsilon, \quad (46)$$

— Hooke / Newton:

$$\left[vq_{H,0} + (1-v)q_{N,1}D\right]\sigma = q_{H,0}q_{N,1}D\varepsilon, \quad (47)$$

— Hooke/Kelvin-Voigt:

$$\left\{\left[(1-v)q_{KV,0} + vq_{H,0}\right] + (1-v)q_{KV,1}D\right\}\sigma =$$

$$= (q_{H,0}q_{KV,0} + q_{H,0}q_{KV,1}D)\varepsilon, \quad (48)$$

— Hooke/Maxwell:

$$\left\{vp_{M,0}q_{H,0} + \left[(1-v)q_{M,1} + vp_{M,1}q_{H,0}\right]D\right\}\sigma =$$

$$= q_{H,0}q_{M,1}D\varepsilon, \quad (49)$$

— Hooke/Zener:

$$\left\{\left[(1-v)q_{Z,0} + vp_{Z,0}q_{H,0}\right] + \left[(1-v)q_{Z,1} + vp_{Z,1}q_{H,0}\right]D\right\}\sigma =$$

$$= (q_{H,0}q_{Z,0} + q_{H,0}q_{Z,1}D)\varepsilon, \quad (50)$$

— Hooke/Jeffreys:

$$\left\{vp_{J,0}q_{H,0} + \left[(1-v)q_{J,1} + vp_{J,1}q_{H,0}\right]D + (1-v)q_{J,2}D^2\right\}\sigma =$$

$$= (q_{H,0}q_{J,1}D + q_{H,0}q_{J,2}D^2)\varepsilon \quad (51)$$

— Hooke/Alfrey-Burgers:

$$\left\{vp_{AB,0}q_{H,0} + \left[(1-v)q_{AB,1} + vp_{AB,1}q_{H,0}\right]D + \right.$$

$$\left. + \left[(1-v)q_{AB,2} + vp_{AB,2}q_{H,0}\right]D^2\right\}\sigma =$$

$$= (q_{H,0}q_{AB,1}D + q_{H,0}q_{AB,2}D^2)\varepsilon, \quad (52)$$

— Newton/Newton:

$$\left[(1-v)q^{(2)}_{N,1} + vq^{(1)}_{N,1}\right]\sigma = q^{(1)}_{N,1}q^{(2)}_{N,1}D\varepsilon \quad (53)$$

— Newton/Kelvin-Voigt:

$$\left\{(1-v)q_{KV,0} + \left[(1-v)q_{KV,1} + vq_{N,1}\right]D\right\}\sigma =$$

$$= (q_{KV,0}q_{N,1}D + q_{N,1}q_{KV,1}D^2)\varepsilon, \quad (54)$$

— Newton/Maxwell:

$$\left\{\left[(1-v)q_{M,1} + vp_{M,0}q_{N,1}\right] + vp_{M,1}q_{N,1}D\right\}\sigma =$$

$$= q_{N,1}q_{M,1}D\varepsilon, \quad (55)$$

— Newton/Zener:

$$\left\{(1-v)q_{Z,0} + \left[(1-v)q_{Z,1} + vp_{Z,0}q_{N,1}\right]D + vp_{Z,1}q_{N,1}D^2\right\}\sigma =$$

$$= (q_{Z,0}q_{N,1}D + q_{N,1}q_{Z,1}D^2)\varepsilon, \quad (56)$$

— Newton/Jeffreys:

$$\left\{\left[(1-v)q_{J,1} + vp_{J,0}q_{N,1}\right] + \left[(1-v)q_{J,2} + vp_{J,1}q_{N,1}\right]D\right\}\sigma =$$

$$= (q_{N,1}q_{J,1}D + q_{N,1}q_{J,2}D^2)\varepsilon, \quad (57)$$

— Newton/Alfrey-Burgers:

$$\left\{\left[(1-v)q_{AB,1} + vp_{AB,0}q_{N,1}\right] + \left[(1-v)q_{AB,2} + vp_{AB,1}q_{N,1}\right]D + \right.$$

$$\left. + vp_{AB,2}q_{N,1}D^2\right\}\sigma = (q_{N,1}q_{AB,1}D + q_{N,1}q_{AB,2}D^2)\varepsilon, \quad (58)$$

– Kelvin-Voigt/Kelvin-Voigt:

$$\left\{\left[(1-v)q^{(2)}_{KV,0}+vq^{(1)}_{KV,0}\right]+\left[(1-v)q^{(2)}_{KV,1}+vq^{(1)}_{KV,1}\right]D\right\}\sigma=$$
$$=\left[q^{(1)}_{KV,0}q^{(2)}_{KV,0}+\left(q^{(1)}_{KV,0}q^{(2)}_{KV,1}+q^{(2)}_{KV,0}q^{(1)}_{KV,1}\right)D+\right.$$
$$\left.+q^{(1)}_{KV,1}q^{(2)}_{KV,1}D^2\right]\varepsilon \qquad (59)$$

– Kelvin-Voigt/Maxwell:

$$\left\{vp_{M,0}q_{KV,0}+\left[(1-v)q_{M,1}+v(p_{M,0}q_{KV,1}+p_{M,1}q_{KV,0})\right]D+\right.$$
$$\left.+vp_{M,1}q_{KV,1}D^2\right\}\sigma=(q_{KV,0}q_{M,1}D+q_{M,1}q_{KV,1}D^2)\varepsilon, \qquad (60)$$

– Kelvin-Voigt/Zener:

$$\left\{\left[(1-v)q_{Z,0}+vp_{Z,0}q_{KV,0}\right]+\left[(1-v)q_{Z,1}+v(p_{Z,0}q_{KV,1}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+p_{Z,1}q_{KV,0})\right]\left[D+vp_{Z,1}q_{KV,1}D^2\right]\sigma= \qquad (61)$$
$$=\left[q_{KV,0}q_{Z,0}+(q_{KV,0}q_{Z.1}+q_{Z,0}q_{KV,1})D+q_{KV,1}q_{Z,1}D^2\right]\varepsilon,$$

– Kelvin-Voigt/Jeffreys:

$$\left\{vp_{J,0}q_{KV,0}+\left[(1-v)q_{J,1}+v(p_{J,0}q_{KV,1}+p_{J,1}q_{KV,0})\right]D+\right.$$
$$\left.+\left[(1-v)q_{J,2}+vq_{KV,1}\right]D^2\right\}\sigma=\left[q_{KV,0}q_{J.1}D+\right.$$
$$\left.+(q_{KV,0}q_{J,2}+q_{KV,1}q_{J,1})D^2+q_{KV,1}q_{J,2}D^3\right]\varepsilon, \qquad (62)$$

– Kelvin-Voigt/Alfrey-Burgers:

$$\left\{vp_{AB,0}q_{KV,0}+\left[(1-v)q_{AB,1}+v(p_{AB,0}q_{KV,1}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+p_{AB,1}q_{KV,0})\right]D+\left[(1-v)q_{AB,2}+v(p_{AB,1}q_{KV,1}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+p_{AB,2}q_{KV,0})\right]D^2+vp_{AB,2}q_{KV,1}D^3\right\}\sigma=$$
$$=\left[q_{KV,0}q_{AB,1}D+(q_{KV,0}q_{AB,2}+q_{KV,1}q_{AB,1})D^2+\right.$$
$$\left.+q_{KV,1}q_{AB,2}D^3\right]\varepsilon, \qquad (63)$$

– Maxwell/Maxwell:

$$\left\{\left[(1-v)p^{(1)}_{M,0}q^{(2)}_{M,1}+vp^{(2)}_{M,0}q^{(1)}_{M,1}\right]+\right.$$
$$\left.+\left[(1-v)p^{(1)}_{M,1}q^{(2)}_{M,1}+vp^{(2)}_{M,1}q^{(1)}_{M,1}\right]D\right\}\sigma=q^{(1)}_{M,1}q^{(2)}_{M,1}D\varepsilon, \qquad (64)$$

– Maxwell/Zener:

$$\left\{(1-v)p_{M,0}q_{Z,0}+\left[(1-v)\left(p_{M,0}q_{Z,1}+p_{M,1}q_{Z,0}\right)+\right.\right.$$
$$\left.\left.+vp_{Z,0}q_{M,1}\right]D+\left[(1-v)p_{M,1}q_{Z,1}+vp_{Z,1}q_{M,1}\right]D^2\right\}\sigma=$$
$$=(q_{Z,0}q_{M,1}D+q_{M,1}q_{Z,1}D^2)\varepsilon, \qquad (65)$$

– Maxwell/Jeffreys:

$$\left\{\left[(1-v)p_{M,0}q_{J,1}+vp_{J,0}q_{M,1}\right]+\left[(1-v)\left(p_{M,0}q_{J,2}+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.+p_{M,1}q_{J,1}\right)+vp_{J,1}q_{M,1}\right]D+(1-v)p_{M,1}q_{J,2}D^2\right\}\sigma=$$
$$=(q_{M,1}q_{J,1}D+q_{M,1}q_{J,2}D^2)\varepsilon, \qquad (66)$$

– Maxwell/Alffrey-Burgers:

$$\left\{\left[(1-v)p_{M,0}q_{AB,1}+vp_{AB,0}q_{M,1}\right]+\left[(1-v)\left(p_{M,0}q_{AB,2}+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.+p_{M,1}q_{AB,1}\right)+vp_{AB,1}q_{M,1}\right]D+\left[(1-v)p_{M,1}q_{AB,2}+\right.$$
$$\left.+vp_{AB,2}q_{M,1}\right]D^2\right\}\sigma=(q_{M,1}q_{AB,1}D+q_{M,1}q_{AB,2}D^2)\varepsilon, \qquad (67)$$

– Zener/Zener:

$$\left\{\left[(1-v)p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}+vp^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,0}\right]+\left[(1-v)\left(p^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1}+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.+p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,0}\right)+v\left(p^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}+p^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,0}\right)\right]D+\right.$$
$$\left.+\left[(1-v)p^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1}+vp^{(2)}_{Z,1}q^{(1)}_{Z,1}\right]D^2\right\}\sigma=\left[q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,0}+\right.$$
$$\left.+\left(q^{(1)}_{Z,0}q^{(2)}_{Z,1}+q^{(2)}_{Z,0}q^{(1)}_{Z,1}\right)D+q^{(1)}_{Z,1}q^{(2)}_{Z,1}D^2\right]\varepsilon, \qquad (68)$$

– Zener/Jeffreys:

$$\left\{vp_{J,0}q_{Z,0}+\left[(1-v)p_{Z,0}q_{J,1}+v[p_{J,0}q_{Z,1}+p_{J,1}q_{Z,0})\right]D+\right.$$
$$+\left[(1-v)(p_{Z,0}q_{J,2}+p_{Z,1}q_{J,1})+vp_{J,1}q_{J,1}\right]D^2+$$
$$\left.+(1-v)p_{Z,1}q_{J,2}D^3\right\}\sigma=\left[q_{Z,0}q_{J,1}D+(q_{Z,0}q_{J,2}+\right.$$
$$\left.+q_{Z,1}q_{J,1})D^2+q_{Z,1}q_{J,2}D^3\right]\varepsilon, \qquad (69)$$

– Zener/Alfrey-Burgers:

$$\left\{vp_{AB,0}q_{Z,0}+\left[(1-v)p_{Z,0}q_{AB,1}+v(p_{AB,1}q_{Z,0}+p_{AB,0}q_{Z,1})\right]D+\right.$$
$$+\left[(1-v)(p_{Z,0}q_{AB,2}+p_{Z,1}q_{AB,1})+v(p_{AB,1}q_{Z,1}+\right.$$
$$\left.\left.+p_{AB,2}q_{Z,0})\right]D^2+\left[(1-v)p_{Z,1}q_{AB,2}+vp_{AB,2}q_{Z,1}\right]D^3\right\}\sigma=$$
$$=\left[q_{Z,0\,AB,1}D+(q_{Z,0}q_{AB,2}+q_{Z,1}q_{AB,1})D^2+\right.$$
$$\left.+q_{Z,1}q_{AB,2}D^3\right]\varepsilon, \qquad (70)$$

– Jeffreys/Jeffreys:

$$\left\{\left[(1-v)p^{(1)}_{J,0}q^{(2)}_{J,1}+vp^{(2)}_{J,0}q^{(1)}_{J,1}\right]+\left[(1-v)\left(p^{(1)}_{J,0}q^{(2)}_{J,2}+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.+p^{(1)}_{J,1}q^{(2)}_{J,1}\right)+v\left(p^{(2)}_{J,0}q^{(1)}_{J,2}+p^{(2)}_{J,1}q^{(1)}_{J,1}\right)\right]D+$$
$$\left.+\left[(1-v)p^{(1)}_{J,1}q^{(2)}_{J,2}+vp^{(2)}_{J,1}q^{(1)}_{J,2}\right]D^2\right\}\sigma=$$
$$=\left[q^{(1)}_{J,1}q^{(2)}_{J.1}D+\left(q^{(1)}_{J,1}q^{(2)}_{J,2}+q^{(2)}_{J,1}q^{(1)}_{J,2}\right)D^2+q^{(1)}_{J,2}q^{(2)}_{J,2}D^3\right]\varepsilon, \qquad (71)$$

– Jeffreys/Alfrey-Burgers:

$$\left\{\left[(1-v)p_{J,0}q_{AB,1}+vp_{AB,0}q_{J,1}\right]+\left[(1-v)(p_{J,0}q_{AB,2}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+p_{J,1}q_{AB,1})+v(p_{AB,0}q_{J,2}+p_{AB,1}q_{J,2})\right]D+$$
$$+\left[(1-v)p_{J.1}q_{AB,2}+v(p_{AB,1}q_{J,2}+p_{AB,2}q_{J,1})\right]D^2+$$
$$\left.+vp_{AB,2}q_{J,2}D^3\right\}\sigma=\left[q_{J,1}q_{AB,1}D+(q_{J,1}q_{AB,2}+\right.$$
$$\left.+q_{J,2}q_{AB,1})D^2+q_{J,2\,AB,2}D^3\right]\varepsilon, \qquad (72)$$

– Alfrey-Burgers/Alfrey-Burgers:

$$\left\{\left[(1-v)p^{(1)}_{AB,0}q^{(2)}_{AB,1}+vp^{(2)}_{AB,0}q^{(1)}_{AB,1}\right]+\right.$$
$$+\left[(1-v)\left(p^{(1)}_{AB,1}q^{(2)}_{AB,1}+p^{(1)}_{AB,2}q^{(2)}_{AB,2}\right)+v\left(p^{(2)}_{AB,0}q^{(1)}_{AB,2}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+p^{(2)}_{AB,1}q^{(1)}_{AB,1}\right)\right]D+\left[(1-v)\left(p^{(1)}_{AB,1}q^{(2)}_{AB,2}+p^{(1)}_{AB,2}q^{(2)}_{AB,1}\right)+\right.$$
$$\left.+v\left(p^{(2)}_{AB,1}q^{(1)}_{AB.2}+p^{(2)}_{AB,2}q^{(1)}_{AB,1}\right)\right]D^2+\left[(1-v)p^{(1)}_{AB,2}q^{(2)}_{AB,2}+\right.$$
$$\left.\left.+vp^{(2)}_{AB,2}q^{(1)}_{AB,2}D^3\right]\right\}\sigma=\left[q^{(1)}_{AB,1}q^{(2)}_{AB,1}D+\left(q^{(1)}_{AB,1}q^{(2)}_{AB,2}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+q^{(2)}_{AB,1}q^{(1)}_{AB,2}\right)D^2+q^{(1)}_{AB,2}q^{(2)}_{AB,2}D^3\right]\varepsilon. \qquad (73)$$

Ecuațiile reologice (46)—(73) prezentate constituie cel de-al doilea grup de ecuații constitutive mecanice ce trebuie luat în considerare la analiza răspunsului mecanic al compozitelor polimerice cu componenți parcurgînd independent spectrul de comportări (11)—(17).

După cum rezultă din aceste ecuații reologice, în cazul cuplării în serie a unor modele simple de comportare — H/H, (46); N/N, (47); M/M, (64) — comportarea reologică a compozitului este calitativ identică cu cea a componenților, de care diferă doar cantitativ. Pe de altă parte, pentru sistemele KV/KV, (59); Z/Z, (71) și AB/AB, (69) se înregistrează o creștere sensibilă a diferențierii calitative a răspunsului compozitului în raport cu componenții.

Cuplarea în serie a modelelor reologice care reprezintă solide vîscoelastice — H, (11); KV, (13) și Z, (15) — duce la ecuații reologice caracteristice tot solidelor vîscoelastice — cazurile H/H, (46); H/KV, (48); H/Z, (50); KV/KV, (59); KV/Z, (61); Z/Z, (68); iar cuplarea modelelor pentru fluide vîscoelastice N, (12); M, (14); J, (16); AB, (17) are ca rezultat ecuații reologice caracteristice tot fluidelor vîscoelastice — cazurile N/N, (53); N/M, (55); N/J, (57); N/AB, (58); M/M, (64); M/J, (66); M/AB, (67); J/J, (71); J/AB, (72) și AB/AB, (73).

În cazul sistemelor compozite mixte de tip solid vîscoelastic / fluid vîscoelastic, ecuația reologică generală (10), corespunzînd cuplării în serie duce întotdeauna la comportări rezultante de tipul fluid vîscoelastic — cazurile H/N, (47); H/M, (49); H/J, (51); H/AB, (52); N/KV, (54); N/Z, (56); KV/M, (60); KV/J, (62); KV/AB, (63); M/Z, (65); Z/J, (69) și Z/AB, (70).

Compararea celor 28 de perechi de ecuații reologice, corespunzînd celor două tipuri fundamentale de morfologii, pune în evidență, cu claritate dependența sensibilă a răspunsului mecanic de distribuția componenților în compozit. Într-adevăr, exceptînd cazurile limită ale comportării elastice — H și respectiv vîscoase — N a componenților, cînd compozitul se comportă calitativ identic cu componenții, respectiv cazurile excesiv de idealizate (Kelvin-Voigt, KV, și respectiv Maxwell, M) ale comportării vîscoelastice liniare cînd comportarea compozitului nu diferă calitativ de cea a componenților — pentru cuplarea în paralel a două modele KV și respectiv pentru cuplarea în serie a două modele, M, în toate celelalte 24 de cazuri deosebirile sînt de ordin calitativ, iar comportarea compozitului pentru o morfologie dată este mai complexă decît cea a componenților. Pe de altă parte, exceptînd cazurile corespunzînd comportărilor: elastică — H și respectiv vîscoasă — N precum și compozitele de tipul H/Z, N/J și J/J în toate celelalte 23 de cazuri se obțin comportări calitativ diferite, corespunzător celor două morfologii limită (moduri de cuplare).

În sfîrșit, examinarea celor 28 de perechi de ecuații reologice obținute pe baza ecuațiilor generale (6) și (10), corespunzînd unor morfologii limită, pune în evidență cu claritate motivul pentru care legea de amestec, respectiv legea de amestec inversă nu mai sînt aplicabile în formă simplă, aditivă, parametrilor reologici în cazul comportării vîscoelastice liniare a componenților. În cazul compozitelor reale cînd dependența morfologiei de concentrație este sensibilă pot apare în mod firesc efecte reologice greu de interpretat dacă nu se au în vedere în primul rînd ecuațiile reologice și abia apoi, ca o consecință, diferitele mărimi care descriu comportarea mecanică a materialului.

Concluzii

Interpretarea răspunsului mecanic al compozitelor polimerice trebuie făcută pe baza ecuațiilor reologice.

Obținerea ecuațiilor reologice corespunzătoare unor morfologii limită pe baza relațiilor (6) și (10) permite punerea în evidență, în primul rînd a formei explicite a dependenței parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenților și fracțiile de volum corespunzătoare.

Deosebirile morfologice conduc în general, în cazul componenților cu comportare vîscoelastică liniară, la răspunsuri mecanice ale compozitului diferite cel puțin cantitativ, chiar pentru componenți cu comportări reologice identice din punct de vedere calitativ.

În cazul componenților cu comportare reologică diferită calitativ, răspunsul compozitului diferă din nou, în funcție de morfologie, obținîndu-se comportări mai complexe decît cele ale componenților.

Ecuațiile reologice furnizează în mod nemijlocit ca o consecință, caracteristicile elastice sau vîscoase ale compozitului.

Forma operațională a ecuațiilor reologice permite evaluarea imediată a răspunsului mecanic al compozitului la diferite tipuri de istorii de încărcare sau deformate.

Bibliografie

1. DOBRESCU V. și PAVEN H., Rev. Chim., 30, nr. 10, 1979, p. 959.
2. DOBRESCU V., Rev. Chim., 30, nr. 11, 1979, p. 1065.
3. PAVEN H. și DOBRESCU V., Rev. Chim., 32, nr. 5, 1981, p. 423
4. PAVEN H. și DOBRESCU V., Polymer Bul., 2, 1980, p. 727.

Intrat în redacție: 6. II. 1981.

* * *

LEONARD BADEA
ADRIAN CUTCUTACHE

Model matematic liniar pentru optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex

C.Z. 66.012.2:66.012.34

Se prezintă într-o formă generală un model liniar care permite optimizarea simultană a bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem complex. Modelul se referă la un sistem format din subsisteme pentru prelucrarea fluxurilor de materiale și subsisteme pentru transferul termic. Funcția obiectiv reprezintă beneficiul maxim al sistemului, iar restricțiile — bilanțurile de materiale și de energie ale fiecărui subsistem. Pentru exemplificarea utilizării modelului se prezintă o aplicație.

A linear model allowing to optimize simultaneously the material and energy balances of a complex system is presented in a general form. The model is referring to a system consisting of material stream processing subsystems and energy transfer subsystems. The objective function is representing the maximum benefit of the system and the constraints are representing the material and energy balances of each subsystem. In order to exemplify the utilization of the model an application is presented.

Представлена в общей виде линейная модель которая позволяет одновременную оптимизацию материальных и теплоэнергетических балансов комплексной системы. Модель относится к системе, составленной из подсистем для обработки материальных потоков и под систем для теплопередачи. Объективная функция представляет максимальную эффективность системы а ограничения — материальные и энергетические балансы каждой подсистемы. В качестве примера применения модели описано практическое приложение.

Dimensionarea optimă a unei instalații tehnologice implică optimizarea bilanțurilor de materiale și de energie termică ale sistemului respectiv.

Aceasta se face în general în două etape, bilanțul de energie termică determinîndu-se pe baza bilanțului de materiale. Procedînd în acest mod se obțin uneori rezultate necorespunzătoare deoarece la rîndul său determinarea bilanțului de materiale optim implică estimarea cheltuielilor pentru consumul de energie termică în subsisteme.

În această lucrare se propune un model matematic liniar pentru optimizarea concomitentă a bilanțurilor de materiale și de energie termică ale unui sistem. Modelul reprezintă o combinare a două modele care se referă la bilanțul de materiale [1], respectiv la bilanțul de energie termică [2].

În acest scop se consideră că sistemul este constituit din subsisteme pentru prelucrarea fluxurilor de materiale și subsisteme pentru transferul de energie termică. Interconectarea dintre cele două feluri de subsisteme se realizează prin energia termică necesară pentru încălzirea sau răcirea fluxurilor de materiale ale materiilor prime, produselor intermediare și produselor finite, cu ajutorul fluxurilor de materiale ale agenților termici.

În forma sa generală modelul matematic liniar este constituit din funcția obiectiv:

$$F(\text{opt}) = \text{opt}\left[\sum_v v_v x_v\right] \tag{1}$$

și restricțiile:

$$\sum_v x_v = O_w \tag{2.1}$$

$$\sum_v b_{vw'} x_v = O_{w'} \tag{2.2}$$

$$x_k \left\{ \begin{matrix} \leq \\ = \\ \geq \end{matrix} \right\} d_k \tag{2.3}$$

unde:

$F(\text{opt})$ este valoarea optimă a funcției obiectiv;

x_v, x_k — necunoscute reprezentînd cantități de component, capacități ale subsistemului și cantități de agent termic;

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.
Ing. ADRIAN CUTCUTACHE — Centrul de calcul al Ministerului Industriei Chimice — București.

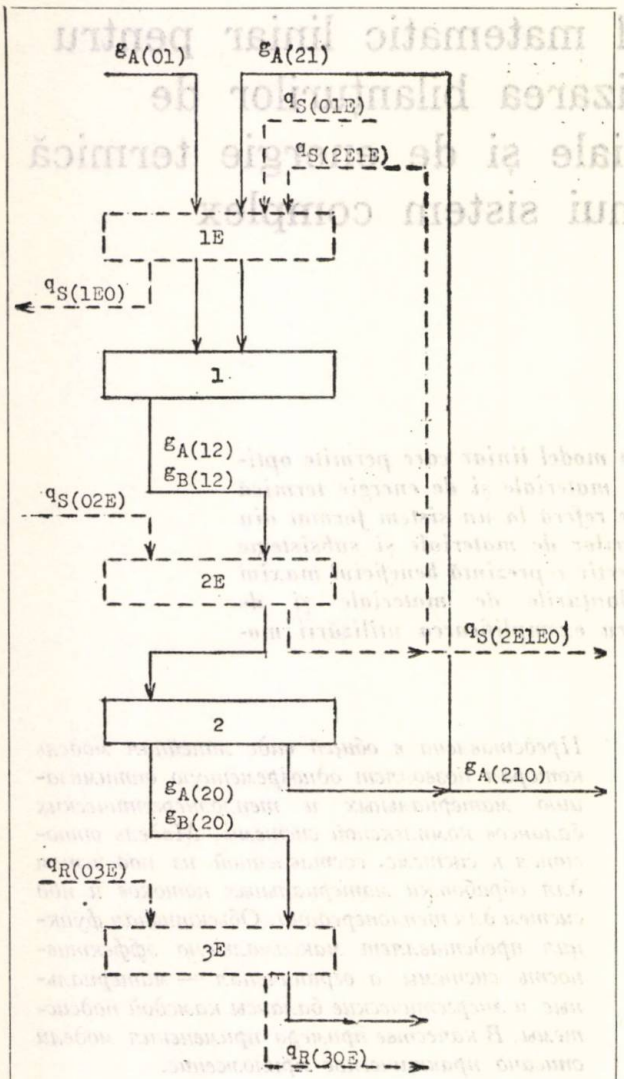


Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea produsului *B* din materia primă *A*:
1 — reactor; *2* — coloană de separare; *1E* — *3E* — schimbător de căldură.

$b_{vw'}$ — constante reprezentînd fracții de transformare și / sau de separare a cantităților de component în subsisteme, la o trecere, rapoarte ale cantităților de component care alimentează subsistemele, entalpii ale fluxurilor de materiale și diferențe între entalpiile fluxurilor de materiale la ieșirea din subsistemele de transfer termic și intrarea în acestea;

d_k — constante reprezentînd cantități date de component sau capacități ale subsistemelor;

v_v — constante reprezentînd costuri ale necunoscutelor x_v.

Indicii w și w' se referă la numărul de ecuații.

F(opt) poate reprezenta beneficiul maxim al sistemului sau suma minimă a cheltuielilor de operare.

Restricțiile (2.1)—(2.3) reprezintă ecuații ale bilanțurilor de materiale și ale bilanțurilor de energie termică ale subsistemelor.

Modelul liniar poate fi dezvoltat la un model cu caracter general prin folosirea unui model neliniar pentru optimizarea bilanțurilor de materiale [3]. Acest model permite folosirea sa și în cazurile cînd constantele v_v variază exponențial cu cantitatea și cînd fluxurile de materiale sînt constituite fiecare din mai mulți componenți.

Exemplu. O instalație chimică pentru obținerea produsului finit *B* din materia primă *A* este constituită dintr-un reactor 1 și o coloană de separare a produsului finit rezultat în amestec cu materia primă netransformată 2 (fig. 1).

Materia primă netransformată, separată în coloana *2* poate fi recirculată la reactorul *1* sau poate fi utilizată la o altă instalație. Produsul finit *B* rezultă impurificat cu materie primă *A*.

Materia primă *A* (proaspătă și recirculată) este preîncălzită în schimbătorul de căldură *1E* pînă la temperatura necesară în reactor cu ajutorul agentului termic *S* provenit din exterior sau de la schimbătorul de căldură *2E*.

Fluxul de materiale rezultat de la reactorul *1* este răcit în schimbătorul de căldură *2E* pînă la temperatura necesară în coloana *2* cu ajutorul agentului termic *S* provenit din exterior. Agentul termic încălzit poate alimenta schimbătorul de căldură *1E* sau poate fi folosit la o altă instalație.

Produsul finit rezultat din coloana *2* este răcit în schimbătorul de căldură *3E* care este alimentat cu agent termic *R*. Agentul termic *R* încălzit nu are utilizare.

Fluxurile de materiale sînt indicate în figura 1.

Fracțiile de transformare în reactor, la o trecere, a cantității $g_{A(01)} + g_{A(21)}$ în cantitățile $g_{A(12)}$, $g_{B(12)}$ (kg/kg) sînt:

$$c^{(A)}_{A(12)} = 0{,}6$$
$$c^{(A)}_{B(12)} = 0{,}4$$

Fracțiile de separare în coloană, la o trecere, a cantităților $g_{A(12)}$, $g_{B(12)}$ în cantitățile $g_{A(20)}$, $g_{A(21)}$, $g_{A(210)} + g_{B(20)}$ (kg/kg) sînt:

$$c^{(A)}_{A(20)} = 0{,}05$$
$$c^{(A)}_{A(21)} + c^{(A)}_{A(210)} = 0{,}95$$
$$c^{(B)}_{B(20)} = 1$$

Entalpiile fluxurilor de materiale ale agenților termici $q_{S(1E0)}$, $q_{S(2E1E)}$, $q_{S(2E1E0)}$, $q_{S(01E)}$, $q_{S(02E)}$, $q_{R(03E)}$, $q_{R(3E0)}$ (kcal/kg) sînt:

$$u_{S(1E0)} = 20$$
$$u_{S(2E1E)} = 250$$
$$u_{S(2E1E0)} = 250$$
$$u_{S(01E)} = 250$$
$$u_{S(02E)} = 20$$
$$u_{R(03E)} = 4$$
$$u_{R(3E0)} = 16$$

Diferențele dintre entalpiile la ieșirea din schimbătoarele de căldură și intrarea în acestea a fluxurilor de materiale $g_{A(01)}$, $g_{A(21)}$, $\sum_i g_{i(12)} = g_{A(12)} + g_{B(12)}$, $\sum_i g_{i(20)} = g_{A(20)} + g_{B(20)}$ (kcal/kg) sînt:

$$\Delta u_{A(01)(01E)} = 90$$

$$\Delta u_{A(21)(21E)} = 90$$

$$\Delta u_{i\,(12)\,(12E)} = -100$$

$$\Delta\Delta u_{i\,(20)\,(23E)} = -64$$

Prețurile de vînzare a materiei prime proaspete ($g_{A(01)}$, materiei prime netransformate ($g_{A(210)}$) și a produsului finit ($g_{B20)}$) (lei/kg) sînt:

$$v_{gA(01)} = 1{,}0$$

$$v_{gA(210)} = 0{,}9$$

$$v_{gB(20)} = 5{,}0$$

Cheltuielile de operare în reactor și în coloana de separare, exclusiv cheltuielile pentru energia termică necesară, raportate la unitatea de capacitate respectivă ($g_{A(1)}$, $\sum_i g_{i(2)}$) (lei/kg) sînt:

$$v'_{gA(1)} = 0{,}4$$

$$v'_{Sgi(2)} = 0{,}2$$

Cheltuielile suplimentare pentru recircularea materiei prime netransformată ($g_{A(21)}$), exclusiv cheltuielile pentru energia termică necesară (lei/kg) sînt:

$$v'_{gA(21)} = 0{,}2$$

Prețurile de vînzare a energiei agenților termici $q_{S(1E0)}$, $q_{S(2E1\,E0)}$, $q_{S(01E)}$, $q_{S(02E)}$, $q_{R(03E)}$, $q_{R(3E0)}$ (lei/kcal) sînt:

$$v_{qS(1E0)} = 0{,}00001$$

$$v_{qS(2E1E0)} = 0{,}00005$$

$$v_{qS(01E)} = 0{,}00008$$

$$v_{qS(02E)} = 0{,}00001$$

$$v_{qR(03E)} = 0{,}00004$$

$$v_{qR(3E0)} = 0$$

Cantitatea de materie primă disponibilă este $g_{A(01)} = 1000$ kg/h.

Să se determine bilanțurile optime de materiale și de energie termică ale instalației avînd în vedere criteriul beneficiului maxim.

Rezolvare. Aplicînd modelul matematic descris sub forma generală prin relațiile (1)—(2.3) și sub forma detaliată în lucrările [1, 2] se obține:

$$f_b(\text{opt}) = \max \Big[v_{gB(20)}\, g_{B(20)} + v_{gA(210)}\, g_{A(210)} - v_{gA(01)}\, g_{A(01)} - v'_{gA(1)}\, g_{A(1)} - v'_{Sgi(2)} \sum_i g_{i(2)} - v'_{gA\,(21)}\, g_{A\,(21)} + v_{qS\,(1E0)}\, u_{S\,(1E0)}\, q_{S\,(1E0)} + v_{qS\,(2E1E0)}\, u_{S\,(2E1E0)}\, q_{S\,(2E1E0)} - v_{qS\,(01E)}\, u_{S\,(01E)}\, q_{S\,(01E)} - v_{qS\,(02E)}\, u_{S\,(02E)}\, q_{S\,(02E)} - v_{qR\,(03E)}\, u_{R\,(03E)}\, q_{R(03E)} \Big] \quad \text{(E 1)}$$

$$g_{A\,(1)} = g_{A\,(01)} + g_{A\,(21)} \quad \text{(E 2.1)}$$

$$g_{A\,(12)} = c^{(A)}_{A\,(12)}\, g_{A\,(1)} \quad \text{(E 2.2)}$$

$$g_{B\,(12)} = c^{(A)}_{B\,(12)}\, g_{A\,(1)} \quad \text{(E 2.3)}$$

$$\sum_i g_{i\,(2)} = g_{A\,(12)} + g_{B\,(12)} \quad \text{(E 2.4)}$$

$$g_{A(21)} + g_{A\,(210)} = \left(c^{(A)}_{A\,(21)} + c^{(A)}_{A\,(210)}\right) g_{A\,(12)} \quad \text{(E 2.5)}$$

$$g_{A\,(20)} = c^{(A)}_{A\,(20)}\, g_{A\,(12)} \quad \text{(E 2.6)}$$

$$g_{B\,(20)} = c^{(B)}_{B\,(20)}\, g_{B\,(12)} \quad \text{(E 2.7)}$$

$$g_{A\,(01)} = \text{const.} \quad \text{(E 2.8)}$$

$$u_{S\,(01E)}\, q_{S\,(01E)} + u_{S\,(2E1E)} - q_{S\,(2E1E)}\, u_{S\,(1E0)} - q_{S\,(1E0)} = \Delta u_{A\,(01)\,(01E)}\, g_{A\,(01)} + \Delta u_{A(21)\,(21E)}\, g_{A\,(21)} \quad \text{(E 2.9)}$$

$$u_{S\,(02E)}\, q_{S\,(02E)} - u_{S\,(2E1E)}\, q_{S\,(2E1E)} - u_{S\,(2E1E0)}\, q_{S\,(2E1E0)} = \Delta u_{i\,(12)\,(12E)}\, (g_{A\,(12)} + g_{B\,(12)}) \quad \text{(E 2.10)}$$

$$u_{R\,(03E)}\, q_{R\,(03E)} - u_{R\,(3E0)}\, q_{R\,(3E0)} = \Delta u_{i\,(20)\,(23E)}\, (g_{A\,(20)} + g_{B\,(20)}) \quad \text{(E 2.11)}$$

$$q_{S(01E)} + q_{S\,(2E1E)} = q_{S\,(1E0)} \quad \text{(E 2.12)}$$

$$q_{S\,(02E)} = q_{S\,(2E1E)} + q_{S\,(2E1E0)} \quad \text{(E 2.13)}$$

$$q_{R\,(03E)} = q_{R\,(3E0)} \quad \text{(E 2.14)}$$

f_b (opt) este beneficiul maxim al instalației.

Restricțiile (E 2.1)—(E 2.8) se referă la bilanțul de materiale iar restricțiile (E 2.9)—(E 2.14) la bilanțul de energie termică.

Prin convenție, în restricțiile (E 2.9)—(E 2.11), s-a atribuit semnul plus cantităților de energie ale agenților termici care intră într-un schimbător de căldură

și semnul minus cantităților de energie ale agenților termici care sînt evacuate din acesta.

Notînd: $x_1 = g_{A\,(1)}$, $x_2 = g_{A\,(12)}$, $x_3 = g_{B\,(12)}$, $x_4 = g_{A\,(01)}$, $x_5 = \sum_i g_{i\,(2)}$, $x_6 = g_{A\,(21)}$, $x_7 = g_{A\,(210)}$, $x_8 = g_{A\,(20)}$, $x_9 = g_{B\,(20)}$, $x_{10} = q_{S\,(1E0)}$, $x_{11} = q_{S\,(01E)}$, $x_{12} = q_{S(2E1E)}$, $x_{13} = q_{S\,(2E1E0)}$, $x_{14} = q_{S\,(02E)}$, $x_{15} = q_{R\,(03E)}$, $x_{16} = q_{R\,(3E0)}$, se obține:

$$f_b\ (\text{opt}) = \max\,(5x_9 + 0{,}9x_7 - x_4 - 0{,}4x_1 - 0{,}2x_5 - 0{,}2x_6 + 0{,}0002x_{10} + 0{,}0125x_{13} - 0{,}02x_{11} - 0{,}0002x_{14} - 0{,}00016x_{15}) \quad \text{(E 3)}$$

$$x_1 = x_4 + x_6 \quad \text{(E 4.1)}$$

$$x_2 = 0{,}6x_1 \quad \text{(E 4.2)}$$

$$x_3 = 0{,}4x_1 \quad \text{(E 4.3)}$$

$$x_5 = x_2 + x_3 \quad \text{(E 4.4)}$$

$$x_6 + x_7 = 0{,}95x_2 \quad \text{(E 4.5)}$$

$$x_8 = 0{,}05x_2 \quad \text{(E 4.6)}$$

$$x_9 = x_3 \quad \text{(E 4.7)}$$

$$x_4 = 1000 \quad \text{(E 4.8)}$$

$$250x_{11} + 250x_{12} - 20x_{10} = 90x_4 + 90x_6 \quad \text{(E 4.9)}$$

$$20x_{14} - 250x_{12} - 250x_{13} = -100x_2 - 100x_3 \quad \text{(E 4.10)}$$

$$4x_{15} - 16x_{16} = -64x_8 - 64x_9 \quad \text{(E 4.11)}$$

$$x_{11} + x_{12} = x_{10} \quad \text{(E 4.12)}$$

$$x_{14} = x_{12} + x_{13} \quad \text{(E 4.13)}$$

$$x_{15} = x_{16} \quad \text{(E 4.14)}$$

Soluția modelului, obținută cu ajutorul unui algoritm simplex, este:

f_b (opt) = 1991,1
x_1 = 2325,6
x_2 = 1395,3
x_3 = 930,2
x_4 = 1000,0
x_5 = 2325,6
x_6 = 1325,6
x_7 = 0
x_8 = 69,8
x_9 = 930,2
x_{10} = 910,0
x_{11} = 0
x_{12} = 910,0
x_{13} = 101,1
x_{14} = 1011,1
x_{15} = 5333,3
x_{16} = 5333,3

Valoarea lui f_b (opt) este în lei/h iar valorile necunoscutelor $x_1 - x_{16}$ sînt în kg/h.

Soluția corespunde variantei de funcționare a instalației cu recircularea la reactor a materiei prime netransformate ($g_{A\,(21)}$) și cu utilizarea pentru încălzirea materiei prime în schimbătorul de căldură 1E a agentului termic evacuat din schimbătorul de căldură 2E ($q_{S\,(2E1E)}$).

Bibliografie

1. BADEA, L., Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor complexe Ed. tehnică, București, 1978.
2. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 25, nr. 6, 1974, p. 711.
3. BADEA, L., Rev. Chim., 29, nr. 9, 1978, p. 841.

Intrat în redacție: 30. XII 1980

* * *

brevet

COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE CAUCIUC PENTRU ARTICOLE TEHNICE

BREVET R.S.R. nr. 71711

Invenția se referă la o compoziție pe bază de cauciuc, destinată fabricării de articole tehnice, care rezistă atît la temperaturi ridicate (200°C), cît și la temperaturi scăzute (−50°C), la oxigen, ozon, în contact cu combustibili, agenți chimici, solvenți alifatici, uleiuri, cu sau fără aditivi, cu sulf etc., utilizabilă la fabricarea de garnituri, furtunuri, benzi de transport, garnituri de etanșare, acoperiri protectoare, izolații electrice etc.

Compoziția este constituită din: 70 — 75 polimer acrilic și 25 — 30 copolimer epiclorhidrină-etilenoxid, la care se adaugă 1 — 1,5 difenilamină-acetonă, 0,5 — 1 nichel-dibutil ditiocarbamat, 15 — 20 plastifianat polieteric, 1—1,2 carbamat de hexametilendiamină, 4,5 — 5 fosfit bibazic de plumb, componenții fiind dați în părți greutate.

Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

— rezistă într-un domeniu larg de temperatură de la −50°C pînă la +200°C, în contact cu diferite substanțe chimice agresive;

— se pretează la fabricarea de garnituri de etanșare, furtunuri etc., folosite în industria de automobile, în industria de foraj și extracție petrolieră, pentru un domeniu larg de temperaturi.

Dosar nr.: 91334 Int. Cl².: C 08 L 33/04
Data înregistrării: 11.08.1977 Titular: Întreprinderea de articole tehnice de cauciuc, Brașov
Data publicării: 08.08.1980

ALEXANDRU WOINAROSCHY
OCTAVIAN SMIGELSCHI

Relații pentru calculul și estimarea refluxului optim la coloanele de rectificare*

C.Z. 66.048.375

Refluxul optim al coloanelor de rectificare corespunde minimului cheltuielilor totale implicate de procesul de rectificare. În scopul obținerii unor informații asupra influenței diverșilor parametri asupra raportului optim de reflux s-a efectuat o cercetare pe model matematic acoperind domeniul valorilor uzuale. Parametrii cărora le corespund o variație semnificativă a raportului optim de reflux au fost corelați în ecuații de complexitate diferită, constantele respectivelor relații fiind determinate prin tehnici de optimizare adecvate. Testarea aleatoare a respectivelor relații a arătat că precizia acestora este bună sau chiar foarte bună (erori relative medii între 3 și 8%). În consecință, estimarea refluxului optim poate fi făcut extrem de rapid și cu precizie satisfăcătoare.

The optimal reflux of the rectifying towers correspond to the minimum of overall costs involved in the rectification process. To obtain some information on the influence of various parameters on the optimal reflux ratio, an investigation was effected on a mathematical model covering the range of usual values. The parameters for a significant variation of the optimal reflux ratio were correlated in equations of various complexity, the constants of such relationships being determined by suitable optimization techniques. The aleatory testing of the respective relationships showed that their precision is good or even very good (relatively average errors between 3 and 8%). As a consequence, the estimation of the optimal reflux may be effected very rapidly and with satisfactory accuracy.

Оптимальное флегмовое число ректификационных колонн соответствует наименьшим общим затратам в процессе ректификации. С целью получения данных о влиянии различных параметров на оптимальное флегмовое число изучалась математическая модель, покрывающая область общепринятых величин. Параметры которым соответствует значительная вариация оптимального флегмового числа коррелировались в уравнениях различной степени сложности, коэффициенты которых определялись при помощи надлежащих способов оптимизации. Проверка показала, что эти уравнения имеют хорошую или даже отличную точность (средние относительные погрешности от 3 до 8%). Вследствие этого, можно проводить очень быструю оценку оптимального флегмового числа с достаточной точностью.

Proiectarea și operarea optimă a coloanelor de rectificare, prezintă o importanță justificată de frecvența apariției acestui tip de separare în diferite procese tehnologice din industria chimică.

Pentru execuția unei separări prin rectificare se pot stabili o infinitate de soluții de proiectare cuprinse între două limite teoretice de funcționare:

— funcționarea la reflux minim, în care caz coloana de rectificare trebuie să aibă un număr infinit de talere teoretice pentru a realiza gradul de separare cerut;

— funcționarea la reflux total, în care caz coloanei de rectificare îi corespunde un număr minim de talere teoretice, dar și o producție nulă.

Stabilirea valorii debitului de reflux pentru care soluția de proiectare este optimă în raport cu un anumit criteriu a constituit una din primele probleme de optimizare studiate în ingineria chimică.

Scopul prezentei lucrări constă în stabilirea unor expresii analitice care să permită o evaluare rapidă a refluxului optim fără a mai fi necesară rezolvarea respectivei probleme de extrem.

Prin reducerea corespunzătoare a numărului de variabile independente, folosirea unor astfel de relații conduce la o diminuare considerabilă a dificultăților proiectării optime a unor scheme de separare complexe, compuse din rețele de coloane de rectificare.

* Lucrare prezentată la Congresul național de chimie, București, 11—14 sept., 1978.

Ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY și dr. ing. OCTAVIAN SMIGELSCHI, Institutul politehnic, București, Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Este, de asemenea, evidentă utilitatea unor relații simple, estimative ale refluxului optim pentru dimensionarea rapidă a coloanelor de rectificare.

Metodologia stabilirii respectivelor relații a avut la bază rezolvarea pentru diferite seturi de date a problemei stabilirii refluxului optim în raport cu criteriul minimizării cheltuielilor totale implicate de procesul de rectificare. Aceasta a permis identificarea parametrilor semnificativi care intervin în stabilirea refluxului optim și corelarea lor în expresii analitice. Testarea respectivelor relații a arătat existența unor concordanțe satisfăcătoare între valorile estimate și cele reale ale refluxului optim.

Întrucît, așa cum se va arăta în continuare, regiunea optimului funcției obiectiv a cheltuielilor totale este destul de plată, folosirea unor valori estimative a refluxului optim va afecta de regulă doar într-o foarte mică măsură respectivele cheltuieli.

Criteriul de optimizare

Din diferitele criterii de optimizare ce pot fi luate în discuție s-a ales ca fiind cel mai complet cel al minimizării cheltuielilor totale.

Analiza procesului de rectificare impune considerarea următoarelor categorii de cheltuieli:

C_1 — cheltuielile de amortizare a investiției corespunzătoare coloanei de rectificare;
C_2 — cheltuielile de amortizare a investiției corespunzătoare condensatorului;
C_3 — cheltuielile de amortizare a investiției corespunzătoare refierbătorului;
C_4 — cheltuieli cu aburul utilizat în refierbător;
C_5 — cheltuieli cu apa de răcire circulată în condensatorul coloanei (inclusiv energia necesară pompării acesteia).

Alte categorii de cheltuieli ca amortizarea celorlalte aparate de transfer de căldură din instalația de rectificare, sau cheltuielile cu forța de muncă, fiind constante în raport cu debitul de reflux nu vor fi introduse în funcția obiectiv, deși contribuie cu o cotă parte la valoarea cheltuielilor totale.

Folosind formele uzuale de exprimare a costului utilajelor în raport cu dimensiunile caracteristice se obține:

$$C_1 = R_{am} a_1 D^{b_1'} N^{b_1''} \tag{1}$$

$$C_2 = R_{am} a_2 A_c^{b_2} \tag{2}$$

$$C_3 = R_{am} a_3 A_f^{b_3} \tag{3}$$

În cele ce urmează se vor considera pentru exponenții de cost valorile medii indicate în literatură [1]:

$$b_1' = 0{,}9 \quad b_1'' = 1{,}2 \quad b_2 = b_3 = 0{,}6$$

Expresiile celorlalte categorii de cheltuieli sînt:

$$C_4 = HG_A c_A \tag{4}$$

$$C_5 = HG_a c_a \tag{5}$$

unde în costul c_a sînt incluse atît costul unitar propriu-zis al apei cît și cheltuielile unitare cu energia de pompare.

Din bilanțul termic al coloanei, neglijînd pierderile de căldură în exterior se pot calcula debitele de abur și apă utilizate în funcție de producția de distilat și debitul de reflux.

$$G_A = P(R+1)\frac{r_D}{r_A} \cdot M_A \tag{6}$$

$$G_a = \frac{P(R+1)r_D}{c_S(t_e - t_i)} \tag{7}$$

Folosind relațiile anterioare rezultă următoarea expresie a cheltuielilor totale variabile în raport cu debitul de reflux:

$$C_{TV} = R_{am}\left[a_1 D^{0,6} N^{1,2} + a_2 A_c^{0,6} + a_3 A_f^{0,6}\right] + \\ + P(R+1)\frac{r_D}{r_A} \cdot H \cdot \left[M_A \cdot c_A + \frac{r_A}{c_S(t_e - t_i)} c_a\right] \tag{8}$$

Expresia $H\left[M_A c_A + \frac{r_A}{c_S(t_e - t_i)} c_a\right]$ reprezintă o sumă de costuri ale utilităților. În scopul definirii unor rapoarte de costuri se împarte relația (8) cu această expresie, obținîndu-se următoarea funcție obiectiv:

$$f = Z_1 D^{0,6} N^{1,2} + Z_2 A_c^{0,6} + Z_3 A_f^{0,6} + P(R+1)\frac{r_D}{r_A} \tag{9}$$

unde s-a notat:

$$Z_1 = \frac{R_{am} \cdot a_1}{H\left[M_A c_A + \frac{r_A}{c_S(t_e - t_i)} c_a\right]} \tag{10}$$

$$Z_2 = \frac{R_{am} \cdot a_2}{H\left[M_A c_A + \frac{r_A}{c_S(t_e - t_i)} c_a\right]} \tag{11}$$

$$Z_3 = \frac{R_{am} \cdot a_3}{H\left[M_A c_A + \frac{r_A}{c_S(t_e - t_i)} c_a\right]} \tag{12}$$

Z_1 reprezintă deci un raport între cheltuielile de amortizare ale coloanei și cheltuielile cu utilitățile, iar Z_2 și Z_3 rapoarte între cheltuielile de amortizare a condensatorului și respectiv refierbătorului și cheltuielile cu utilitățile.

Utilizarea rapoartelor de costuri, adimensionale, reduce numărul de parametri investigați pentru influența lor asupra valorii refluxului optim.

Modelul matematic

În expresia funcției obiectiv (3) apar o serie de mărimi a căror dependență în raport cu debitul de reflux poate fi formulată cu ajutorul unor metode și respectiv modele matematice mai mult sau mai puțin complicate.

În contextul de față este necesară alegerea unui model cît mai simplu, care să permită un cît mai mare număr de rezolvări a problemei stabilirii refluxului optim la diferite valori ale parametrilor de lucru.

În consecință numărul de talere al coloanei se determină pe baza numărului de talere teoretice

$$N = \frac{N_T}{E} \tag{13}$$

acesta fiind stabilit în baza metodei Gilliland. Astfel, conform acesteia, dacă se notează cu:

$$A = \frac{R - R_{min}}{R + 1} \tag{14}$$

$$B = \frac{S - S_{min}}{S + 1} \tag{15}$$

unde S este numărul de unităţi de transfer teoretice (fiind egal cu $N_T + 1$ sau $N_T + 2$ după cum se lucrează cu condensator total sau parţial), între mărimile A şi B există următoarea dependenţă:

$$B = 0{,}5039 - 0{,}5968\ A - 0{,}0908 \log A \tag{16}$$

pentru $0{,}0078 < A \leqslant 0{,}125$

$$B = 0{,}6257 - 0{,}9868\ A + 0{,}5160\ A^2 - 0{,}1738\ A^3 \tag{17}$$

pentru $0{,}125 < A \leqslant 1$

Diametrul coloanei va fi stabilit impunînd o viteză fictivă a vaporilor raportată la secţiunea liberă a coloanei, respectiv

$$D = \sqrt{\frac{4Q_v}{\pi w}} \tag{18}$$

unde:

$$Q_v = \frac{22{,}4}{3600} P(R + 1) \frac{t_m + 273}{273} \frac{760}{p} \tag{19}$$

Ariile de transfer ale condensatorului şi refierbătorului se vor stabili pe baza unor valori presupuse pentru coeficienţii totali de transfer de căldură:

$$A_c = \frac{P(R + 1) r_D}{K_c \Delta t_{m_c}} \tag{20}$$

$$A_f = \frac{P(R + 1) r_D}{K_f \Delta t_{m_f}} \tag{21}$$

unde:

$$\Delta t_{m_c} = \frac{t_e - t_i}{\ln \frac{t_D - t_i}{t_D - t_e}} \tag{22}$$

$$\Delta t_{m_f} = t_A - t_w \tag{23}$$

Pentru separarea unui anumit amestec (pentru care deci N_{min}, R_{min}, t_D, t_W şi r_D sînt date) în condiţii impuse (respectiv P, E, w, t_i, t_e, t_A, r_A) şi pentru valorile uzuale ale costurilor unitare a_1, a_2, a_3, c_A, c_a şi ale mărimilor H şi R_{am}, rămîne în funcţia obiectiv (9) ca singură variabilă valoarea debitului de reflux R. Întrucît stabilirea prin calcul analitic a valorii optime a lui R nu este posibilă, este necesară utilizarea unei metode numerice corespunzătoare. În acest sens se pot utiliza fie metode de eliminare de intervale, fie de interpolare-extrapolare. În cadrul lucrării de faţă s-a folosit metoda eliminării cu raţia „secţiunii de aur", respectiv subrutina EXUNID expusă în [2].

Dependenţa refluxului optim de diverşi parametri

În vederea obţinerii unei expresii analitice pentru calculul refluxului optim este necesar într-o primă etapă a fi identificaţi parametri care influenţează într-o măsură semnificativă valoarea debitului optim de reflux.

În consecinţă s-a studiat influenţa următoarelor mărimi asupra valorii refluxului optim: rapoartele de costuri Z_1, Z_2, Z_3, sarcinile termice ale condensatorului şi refierbătorului, respectiv $q_c = K_c \cdot \Delta t_{mc}$ şi $q_f = K_f \cdot \Delta t_{m_f}$, căldura latentă a distilatului r_D, viteza fictivă a vaporilor w, producţia de distilat P, refluxul minim R_{min} şi numărul minim de talere teoretice N_{min}.

Pentru fiecare din aceste mărimi s-a ales un domeniu de variaţie suficient de mare pentru a cuprinde practic întreaga gamă a proceselor industriale de rectificare.

În cadrul studierii influenţei separate a fiecărui parametru asupra raportului dintre refluxul optim şi cel minim (cifra optimă de reflux) ceilalţi parametri au fost menţinuţi la valorile de referinţă, corespunzătoare celor mai frecvente valori întîlnite în practică. Paşii de variaţie au fost aleşi suficient de reduşi, astfel încît dependenţa cifrei optime de reflux cu respectivii parametri să poată fi reprezentată cît mai corect.

Valorile minime, maxime şi medii, precum şi paşii de variaţie ai respectivilor parametri sînt expuse în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORI MAXIME, MINIME ŞI DE REFERINŢĂ AI PARAMETRILOR STUDIAŢI

Parametrul	Valoare minimă	Valoare maximă	Valoarea de referinţă	Pasul de variaţie
Z_1	0,220	0,550	0,335	0,015
Z_2	0,170	0,410	0,230	0,015
Z_3	0,170	0,410	0,230	0,015
q_c	6000	24000	12000	1000
q_f	6000	24000	12000	1000
r_D	6000	10000	7000	500
w	0,1	1	0,5	0,1
P	2	20	10	1
R_{min}	0,5	5,1	2	0,2
N_{min}	2	40	20	2

Rezultatele obţinute sînt următoarele: variaţia parametrilor Z_2, Z_3, q_c şi q_f nu influenţează valoarea cifrei optime de reflux. Influenţa celorlalţi parametri asupra cifrei optime de reflux este redată în figurile 1—6.

Astfel în figura 1 se observă că pe măsura creşterii costului coloanei în raport cu cel al utilităţilor (raportul Z_1) este necesar a se lucra la cifre de reflux mai ridicate care conduc la o scădere a numărului de talere necesare.

În condiţiile în care căldura latentă a distilatului este ridicată, datorită creşterii necesarului de utilităţi, cifra de reflux trebuie micşorată (fig. 2).

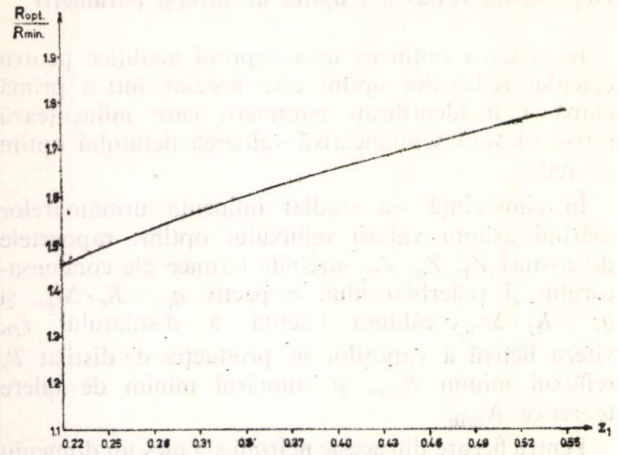


Fig. 1. Influenţa raportului Z_1 asupra cifrei optime de reflux.

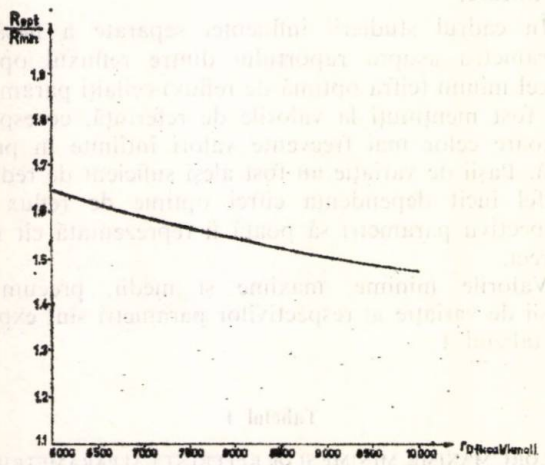


Fig. 2. Influenţa căldurii latente a distilatului asupra cifrei optime de reflux.

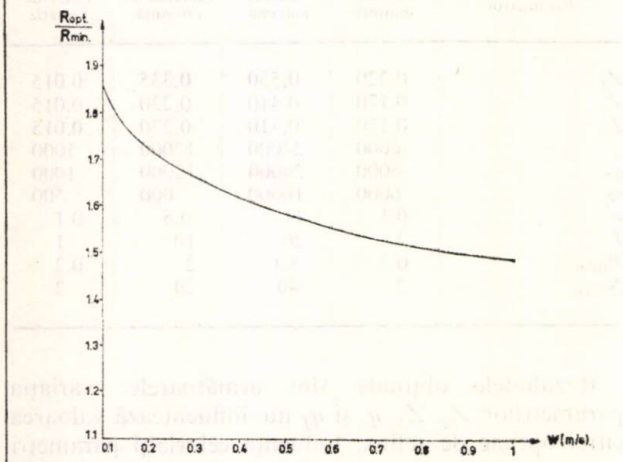


Fig. 3. Influenţa vitezei fictive a vaporilor asupra cifrei optime de reflux.

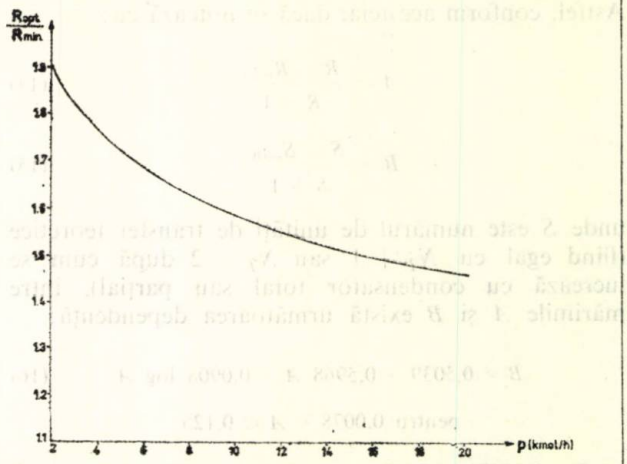


Fig. 4. Influenţa producţiei de distilat asupra cifrei optime de reflux.

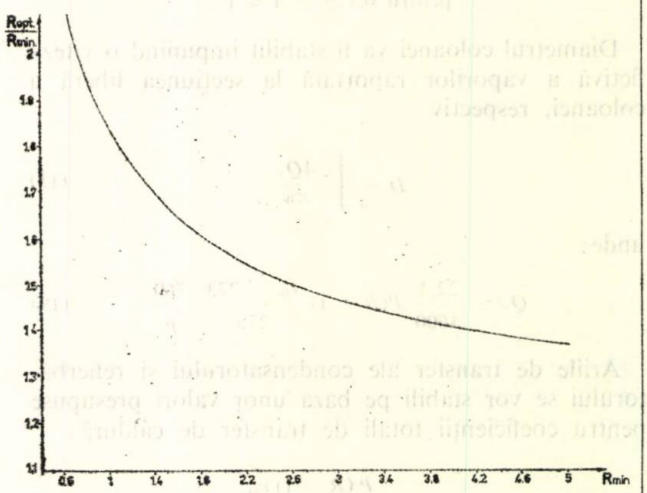


Fig. 5. Influenţa refluxului minim asupra cifrei optime de reflux.

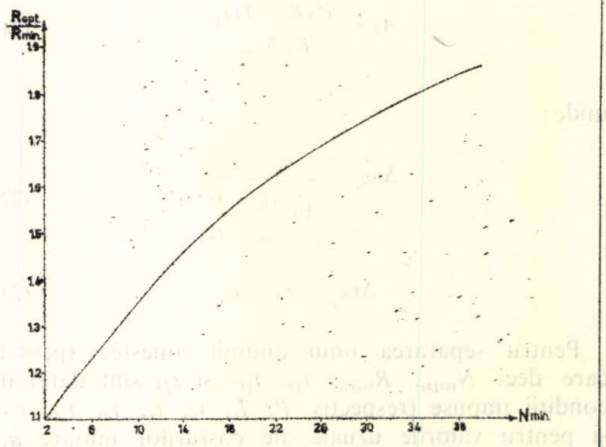


Fig. 6. Influenţa numărului minim de talere teoretice asupra cifrei optime de reflux.

Creşterea vitezei fictive a vaporilor, conducînd la micşorarea diametrului coloanei reduce valoarea optimă a cifrei de reflux (fig. 3). Alegerea vitezei fictive a vaporilor este însă guvernată de respectarea condiţiilor hidrodinamice corespunzătoare unei funcţionări corecte a coloanei.

Creşterea producţiei de distilat implică reducerea cifrei de reflux (fig. 4), fapt explicabil prin ponderea progresiv mai mare a cheltuielilor cu utilităţile faţă de cele de amortizare.

La valori mai ridicate ale refluxului minim este necesar a se lucra la valori mai mici ale cifrei de

reflux (fig. 5) pentru a nu se obține valori prea mari ale debitului de vapori, însoțite de o creștere corespunzătoare a cheltuielilor cu utilitățile.

Situațiile în care numărul de talere teoretice este mare (corespunzătoare unor grade de separare înaintată și / sau unor separări de amestecuri cu volatilitatea relativă redusă) conduc la cifre optime de reflux mai ridicate (fig. 6).

Corelarea rezultatelor în relații analitice

Din cele anterior expuse rezultă că:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = f(Z_1,\ r_D,\ P,\ w,\ R_{min},\ N_{min}) \qquad (24)$$

Întrucît panta medie a curbei variației raportului R_{opt}/R_{min} cu Z_1 este 0,57, iar cea cu r_D este — 0,6, cei doi parametri pot fi reuniți sub forma unui raport.

Este evident că variația lui R_{opt}/R_{min} în raport *cu* r_A va fi inversă față de cea în raport cu r_D. Luînd în considerare și influența eficacității talerului E asupra cifrei optime de reflux, s-a definit următorul grup de parametri:

$$K = \frac{Z_1 \cdot r_A}{E^{1,2}\, r_D} \qquad (25)$$

și s-a propus relația:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = x_1 + x_2 K^{x_3} N_{min}^{x_4} R_{min}^{x_5} P^{x_6} W^{x_7} \qquad (26)$$

Pentru calculul constantelor necunoscute $x_1 — x_7$ s-a minimizat următoarea sumă a abaterilor pătratice:

$$S_{ap} = \sum_{j=1}^{120} \left[\left(\frac{R_{opt_j}}{R_{min_j}} \right)_{exact} - \left(\frac{R_{opt_j}}{R_{min_j}} \right)_{estimat} \right]^2 \qquad (27)$$

Valorile exacte fiind cele obținute prin rezolvarea numerică corespunzătoare a problemei refluxului optim, iar cele estimate fiind valorile furnizate de relația (26). Ca valori exacte ale raportului R_{opt}/R_{min} s-au utilizat 104 din punctele din figurile 1—6, precum și 16 valori corespunzătoare unui experiment factorial ortogonal 2^4, unde cei 4 factori au fost K, grupul $P — w$, R_{min} și N_{min}. Experimentul, expus în tabelul 2, a avut ca scop diversificarea setului de date pentru analiza de regresie, cu valori ale cifrei optime de reflux corespunzătoare unor combinații extreme ale parametrilor implicați.

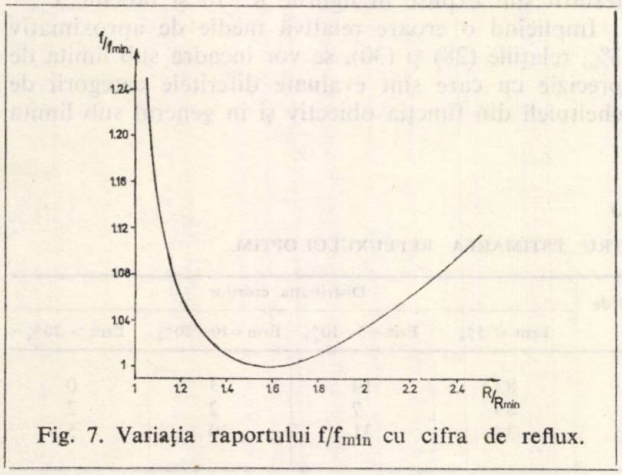


Fig. 7. Variația raportului f/f_{min} cu cifra de reflux.

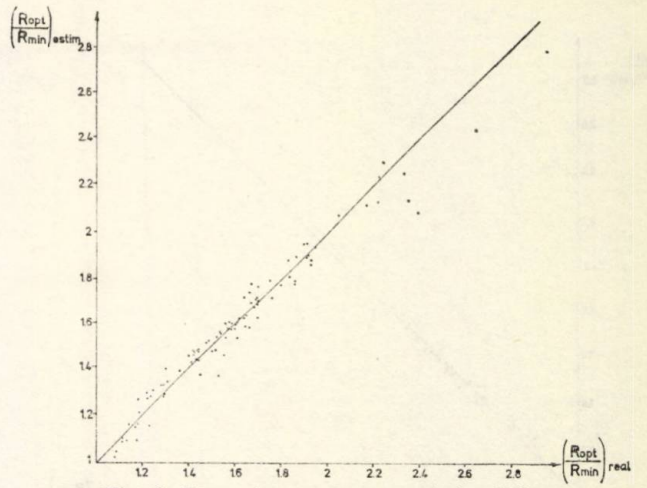


Fig. 8. Test aleator pentru relația (28).

Tabelul 2

EXPERIMENT FACTORIAL ORTOGONAL 2^4.

Nr. experiment / factor	K	$P — w$	R_{min}	N_{min}	R_{opt}/R_{min}
1	0,4817	2 0,1	0,5	2	1,6470
2	0,4817	20 1	0,5	2	1,0770
3	0,4817	2 0,1	5,1	2	1,1317
4	0,4817	20 1	5,1	2	1,0156
5	0,4817	2 0,1	0,5	40	3,5117
6	0,4817	20 1	0,5	40	1,9602
7	0,4817	2 0,1	5,1	40	1,8166
8	0,4817	20 1	5,1	40	1,2092
9	1,964	2 0,1	0,5	2	2,7334
10	1,964	20 1	0,5	2	1,2866
11	1,964	2 0,1	5,1	2	1,4401
12	1,964	20 1	5,1	2	1,0571
13	1,964	2 0,1	0,5	40	4,0600
14	1,964	20 1	0,5	40	2,9707
15	1,964	2 0,1	5,1	40	2,1262
16	1,964	20 1	5,1	40	1,5649

Determinarea valorilor lui $x_1 — x_7$ din relația (26) ce minimizează funcția (27) s-a făcut cu ajutorul metodei Davidon—Fletcher—Powell, respectiv subrutina DFP expusă în [2]. Aplicarea acestei eficiente metode de optimizare a fost posibilă întrucît expresiile analitice ale derivatelor funcției obiectiv sînt ușor de obținut. Atingerea minimului $S_{ap} = 1,84$, a necesitat 101 iterații, respectiv 984 evaluări ale funcției obiectiv. Înlocuind în relația (26) valorile lui $x_1 — x_7$ astfel stabilite, s-a obținut expresia:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = 0,74 + 0,4135 \frac{K^{0,3435} N_{min}^{0,4423}}{R_{min}^{0,3765} P^{0.1686} w^{0,0868}} \qquad (28)$$

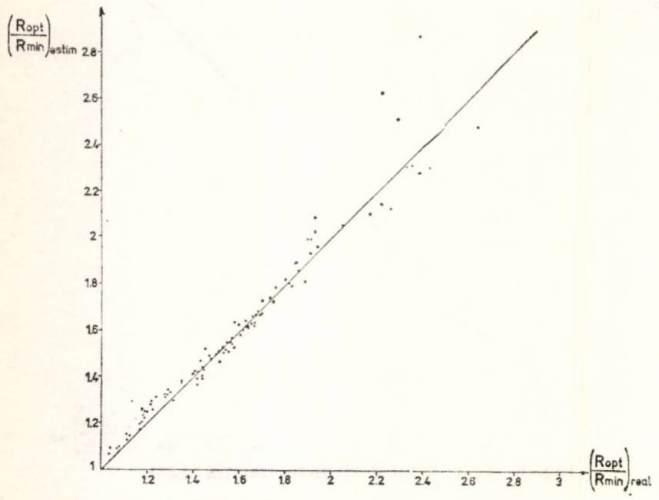


Fig. 9. Test aleator pentru relaţia (30).

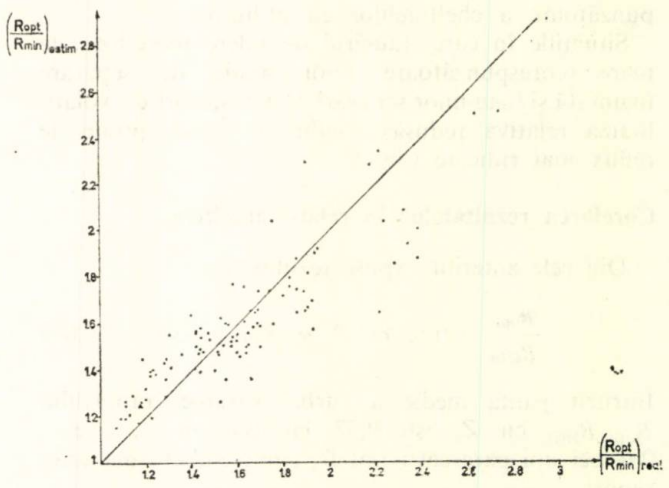


Fig. 10. Test aleator pentru relaţia (32).

Analizînd valorile numerice ale exponenţilor din relaţia (28) s-a propus o expresie mai uşor utilizabilă de forma:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = x_1 + x_2 \cdot \sqrt{\frac{K\ N_{min}}{R_{min}\sqrt{Pw}}} \qquad (29)$$

Aplicarea variantei clasice a metodei celor mai mici pătrate, respectiv rezolvarea sistemului liniar al ecuaţiilor $\partial S_{ap}/\partial x_1 = 0$ şi $\partial S_{ap}/\partial x_2 = 0$ a condus la valorile $x_1 = 0{,}9221$ şi $x_2 = 0{,}3125$.

Deci o altă relaţie pentru estimarea valorii refluxului optim va fi:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = 0{,}9221 + 0{,}3152 \sqrt{\frac{K\ N_{min}}{R_{min}\sqrt{Pw}}} \qquad (30)$$

Pentru ca relaţia (30) să dea corelări satisfăcătoare s-a impus $R_{opt} < 3$, ea fiind dedusă pentru 118 seturi de date, fiind abandonate cele două seturi din experimentul factorial pentru care $R_{opt} > 3$.

Regiunea optimului funcţiei obiectiv considerate este destul de plată. Acest lucru poate fi observat în figura 7, în care s-a reprezentat dependenţa lui f/f_{min} cu R/R_{min} unde parametrii Z_1, Z_2, Z_3, q_c, q_f, r_D, w, P, R_{min} şi N_{min} au valorile de referinţă din tabelul 1.

Această constatare duce la ideea folosirii unor relaţii şi mai simple, estimative, pentru valoarea refluxului optim. Ca urmare s-a propus:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = 1 + x_1 \sqrt{\frac{N_{min}}{R_{min}}} \qquad (31)$$

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate pentru 58 seturi de date culese din figurile 5 şi 6 şi tabelul 2, unde $R_{opt} < 3$, s-a obţinut $x_1 = 0{,}192$ şi deci:

$$\frac{R_{opt}}{R_{min}} = 1 + 0{,}192 \sqrt{\frac{N_{min}}{R_{min}}} \qquad (32)$$

În final s-a trecut la testarea relaţiilor (28), (30), şi (32). În acest sens s-au generat 100 de seturi de valori aleatoare pentru parametrii K, N_{min}, R_{min}, P şi w (valori cuprinse între cele minime şi maxime considerate — vezi tabelul 1). Pentru fiecare set s-au stabilit valorile exacte ale raportului R_{opt}/R_{min} (prin minimizarea funcţiei obiectiv (9)) precum şi cele estimate de relaţiile considerate. Rezultatele testării sînt expuse în figurile 8—10 şi tabelul 3.

Implicînd o eroare relativă medie de aproximativ 3%, relaţiile (28) şi (30), se vor încadra sub limita de precizie cu care sînt evaluate diferitele categorii de cheltuieli din funcţia obiectiv şi în general sub limita

Tabelul 3

REZULTATELE TESTĂRII RELAŢIILOR PENTRU ESTIMAREA REFLUXULUI OPTIM

Relaţia	Eroarea relativă medie	Eroarea relativă maximă	Numărul total de teste	Distribuţia erorilor			
				Erm < 5%	Erm = 5—10%	Erm = 10—20%	Erm > 20%
(28)	2,98%	13,37%	100	83	14	3	0
(30)	3,04%	27,17%	100	89	7	2	2
(32)	8,02%	26,56%	100	34	31	30	5

de precizie a modelului matematic utilizat (respectiv metoda Gilliland).

Avînd în vedere simplitatea relației (32), precum și faptul arătat anterior că regiunea optimului este destul de plată, eroarea relativă medie de 8,02% corespunzătoare respectivei relații este acceptabilă fără rezerve.

Concluzii

În cadrul prezentei lucrări s-au stabilit două relații ((28) și (30)) care permit o evaluare rapidă și cu o foarte bună precizie a valorii debitului optim de reflux, pe baza unor mărimi ușor accesibile.

De asemenea, s-a stabilit o relație deosebit de simplă cu ajutorul căreia debitul optim de reflux poate fi obținut de o precizie satisfăcătoare cunoscînd doar numărul minim de talere teoretice și valoarea debitului minim de reflux.

Trebuie, de asemenea, reținut faptul că valorile astfel obținute corespund spre deosebire de alte metode (ca de exemplu cea a lui Planovski) unui regim de optim economic, respectiv minimului cheltuielilor totale implicate de procesul de rectificare.

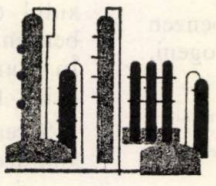
Notații

A — mărime definită în relația (14)
A_e — aria de transfer termic a condensatorului, m²
A_f — aria de transfer termic a refierbătorului, m²
a_1-a_8 — constante de cost în relația (1)—(3)
B — mărime definită în relația (15)
b_1-b_3 — exponenți de cost în relația (1)—(3)
c_A — costul unitar al aburului, lei/kg
c_a — costul unitar al apei de răcire, inclusiv cheltuielile unitare cu energia de pompare a acesteia, lei/kg
c_S — căldura specifică medie a apei de răcire, kcal/kg·grad
D — diametrul coloanei de rectificare, m
E — eficacitatea medie a talerului
E_{rm} — eroarea relativă medie
f — funcție obiectiv definită prin relația (9)
G_A — debit de abur în refierbător, kg/h
G_a — debit de apă în condensator, kg/h
H — numărul anual de ore de funcționare a instalației de rectificare, ore/an
K — mărime definită în relația (25)
K_c — coeficientul total de transfer termic al condensatorului, kcal/m²·h·grad
K_f — coeficientul total de transfer termic al refierbătorului, kcal/m²·h·grad
M_A — masa moleculară a aburului, kg/kmol
N — numărul real de talere
N_T — numărul de talere teoretice
N_{min} — numărul minim de talere teoretice
P — producția de distilat a coloanei, kmol/h
p — presiunea medie din coloană, torr
q_c — sarcina termică a condensatorului, kcal/m²·h
q_f — sarcina termică a refierbătorului, kcal/m²·h
Q_v — debitul de vapori din coloană, m³/s
R — debitul de reflux (raportat la debitul de distilat)
R_{am} — rata anuală de amortizare a instalației de rectificare, l/an
r_A — căldura latentă de vaporizare a aburului, kcal/kmol
r_D — căldura latentă de vaporizare a distilatului, kcal/kmol
R_{opt} — debitul optim de reflux
R_{min} — debitul minim de reflux
S — numărul unităților de rectificare
S_{ap} — suma abaterilor pătratice
S_{min} — numărul minim al unităților de rectificare (la reflux total)
t_A — temperatura aburului, grade C
t_D — temperatura distilatului, grade C
t_e — temperatura apei la ieșirea din condensator, grade C
t_i — temperatura apei la intrarea în condensator, grade C
t_m — temperatura medie din coloană, grade C
t_w — temperatura reziduului, grade C
Δt_{m_c} — diferența de temperatură medie logaritmică în condensator, grade C
Δt_{m_f} — diferența de temperatură medie logaritmică în refierbător, grade C
w — viteza fictivă a vaporilor raportată la secțiunea liberă a coloanei, m/s
x_1-x_7 — constante ce urmează a fi determinate în relațiile de estimare a refluxului optim
Z_1-Z_3 — rapoarte de cheltuieli definite prin relațiile (10)—(12)

Bibliografie

1. PETERS, M. S. și TIMMERHAUS, K. D. „Plant Design and Economics for Chemical Engineers", ed. II, Mc. Graw-Hill, New York, 1968
2. SMIGELSCHI, O. și WOINAROSCHY A., „Optimizarea proceselor din industria chimică", Ed. tehnică, București, 1978.

Intrat în redacție: 20. III. 1980



MIRCEA IOVU
GABRIELA MARINESCU

Cetoeteri aromatici.

Produse de condensare ale 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu compuși clormetilați

C.Z. 547. 631.6

Prin condensarea sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu diferiți compuși clormetilați aromatici au fost obținute bis(ariloxi)benzofenone dintr-o nouă clasă. Compușii clormetilați utilizați au fost: 1-clormetil-2-metilbenzen, 1-clormetil-3-metilbenzen, 2-clormetil-4-metilbenzen, 1-clormetil-4-izopropilbenzen, 2-clormetil-2, 4-dimetilbenzen, 1-clormetil-1, 5-dimetilbenzen și 1-clormetil-4-clorobenzen. Noii compuși sintetizați au fost caracterizați prin analiză elementară, temperaturi de topire, spectrometrie și prin analiză termogravimetrică.

Bis (aryloxy) benzophenone a new class of compounds was synthesized by the condensation of the sodium salt of 4,4'-dihydroxybenzophenone with different methylchloride compounds. The methylchlorides used were: 1-chloromethyl-2-methylbenzene, 1-chloromethyl-3-methylbenzene, 2-chloromethyl-4-methylbenzene, 1-chloromethyl-4-isopropylbenzene, 2-chloromethyl-2,4-dimethylbenzene, 1-chloromethyl-1,5-dimethylbenzene and 1-chloromethyl-4-chlorobenzene. The new synthesized compounds were characterized by the elemental analysis, melting points, spectrometric methods and by the thermogravimetric analysis.

Конденсацией натриевой соли 4,4'-дигидроксибензофенона с различными хлорметилированными ароматическими соединениями был получен новый класс бис/арилокси/бензофенонов. Использовались следующие хлорментилированные соединения: 1-хлорметил-2-метилбензол, 1-хлорметил-3-метилбензол, -2-хлорметил-4--метилбензол, 1-хлорметил-4-изопропилбензол, 2-хлорметил-2,4-диметилбензол, 1-хлорметил-1,5-диметилбензол и 1-хлорметил-4--хлорбензол. Новые производные были охарактеризованы элементарным анализом, точками плавления, спектрометрией и термогравиметрическим анализом.

Într-o serie de lucrări anterioare au fost prezentate rezultatele sintezei unor noi biseteri aromatici [1, 2] de tipul:

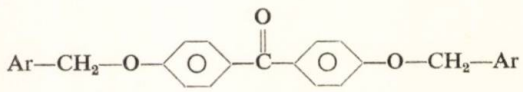
$$Ar'-CH_2-O-Ar-O-CH_2-Ar'$$

sau de tipul [3, 6]:

$$Ar'-O-CH_2-Ar-CH_2-O-Ar'$$

care la încălzire suferă transpoziția benzilică cu formare de bisfenoli ce posedă acțiune antioxidantă. Biseterii obținuți au o bună stabilitate termică.

În scopul obținerii unor biseteri care să aibă o reactivitate chimică mai mare, s-a trecut la sinteza unor cetoeteri de tipul:

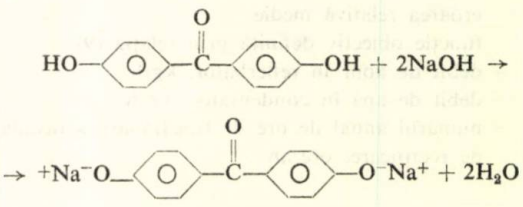


în care radicalul Ar reprezintă un rest de benzen sau benzen substituit cu radicali alchil sau halogeni.

Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, Institutul de medicină și farmacie — București.
Dr. chim. GABRIELA MARINESCU, Institutul de medicină și farmacie — Craiova

Pentru sinteza noilor compuși s-a utilizat o metodă similară cu cea aplicată la obținerea biseterilor amintiți [1—6].

4,4'-Dihidroxibenzofenona a fost transformată în sarea sa de sodiu prin tratare cu hidroxid de sodiu în mediu de etanol:



Apa rezultată din reacție a fost îndepărtată sub formă de azeotrop ternar etanol—benzen—apă, în urma adăugării în mediul de reacție a benzenului.

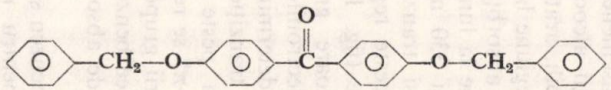
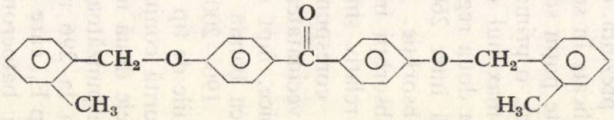
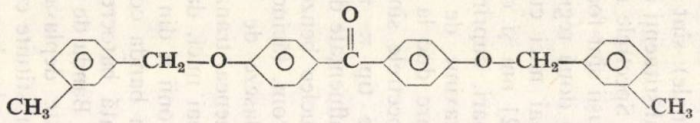
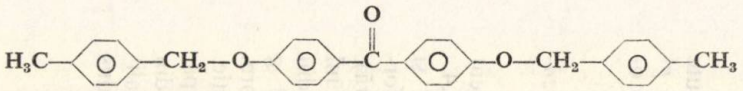
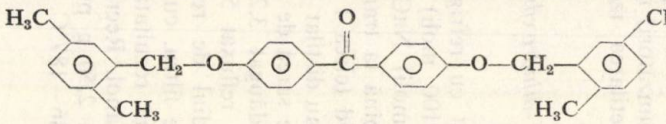
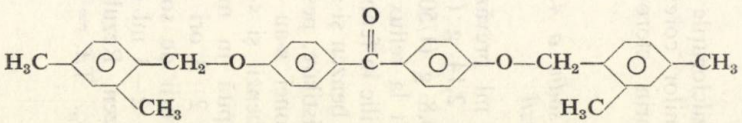
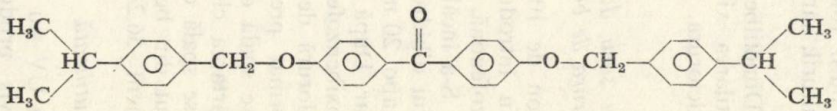
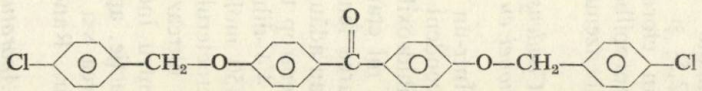
În lucrările anterioare, reacția fenolilor cu hidroxidul de sodiu s-a realizat în amestec de alcool—benzen, reacție ce avea loc cu o viteză relativ mică. În etanol, reacția decurge cu viteză mai mare, fenoxizii formați fiind solubili.

Sarea de sodiu anhidră aflată parțial dizolvată în amestecul alcool—benzen, parțial în suspensie fină,

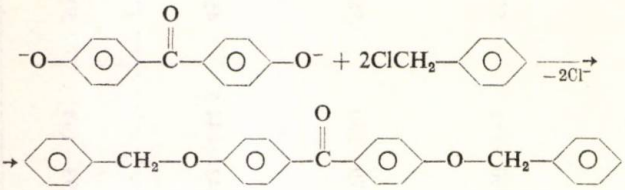
Tabelul 1

CETOETERI

PRODUSE DE CONDENSARE ALE 4,4'-DIHIDROXIBENZOFENONEI CU FENOLI

CETOETERUL	Formula moleculară	C, %		H, %		Punctul de topire, °C	η, %
		calculat	găsit	calculat	găsit		
	$C_{27}H_{22}O_3$	82,23	82,16	5,58	5,98	186–187	56,24
	$C_{29}H_{26}O_3$	82,44	82,90	6,20	6,52	169–170	71,45
	$C_{29}H_{26}O_3$	82,44	82,83	6,20	6,29	143–144	42,1
	$C_{29}H_{26}O_3$	82,44	82,34	6,20	6,22	196–197	40,40
	$C_{31}H_{30}O_3$	82,62	82,90	6,81	6,82	130–131	55,45
	$C_{31}H_{30}O_3$	82,62	82,07	6,81	6,94	179–180	56,00
	$C_{33}H_{34}O_3$	82,80	82,33	7,16	6,80	143–144,5	45,67
	$C_{27}H_{20}O_3Cl_2$	69,52	69,07	4,06	3,58	193–194	50,54

reacţionează uşor cu compuşii clorometilaţi prin atacul nucleofil al fenoxidului:



Cetoeterii rezultaţi precipită în amestecul de reacţie. Ei se separă prin filtrare, iar clorura de sodiu se îndepărtează prin spălare cu apă.

În lucrare sînt prezentate rezultatele condensării sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu clorura de benzil, 1-clormetil-2-metilbenzen, 1-clormetil-3-metilbenzen, 1-clormetil-4-metilbenzen, 1-clormetil-4-izopropilbenzen, 1-clormetil-2,4-dimetilbenzen, 1-clormetil-2,5-dimetilbenzen şi 1-clormetil-4-clorbenzen.

Partea experimentală

Materii prime

4,4'-Dihidroxibenzofenona a fost preparată prin condensarea acidului *p*-hidroxibenzoic cu fenolul într-o soluţie apoasă de acid fosforic, utilizîndu-se drept catalizator clorura de zinc şi triclorura de fosfor [7]. Recristalizarea a fost făcută din apă. T.t. = 211—12°C.

Clorura de benzil utilizată este un produs comercial Riedel, pur.

o-, *m*- şi *p*-Metilbenzilclorurile au fost obţinute prin clorurarea fotochimică a xilenilor corespunzători, reactivi puri, folosind ca agent de clorurare clorura de sulfuril, iar ca iniţiatori — peroxidul de benzoil.

2,5- şi 2,4-Dimetilbenzilclorurile au fost obţinute prin clorometilarea xilenilor corespunzători, iar *p*-izopropilbenzilclorura, prin clorometilarea izopropilbenzenului.

Condensarea sării de sodiu a 4,4'-dihidroxibenzofenonei cu clorura de benzil

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent s-au introdus 2,14 g (1/100 moli) 4,4'-dihidroxibenzofenonă, 0,8 g (1/50 moli) NaOH şi 20 ml etanol. S-a încălzit la reflux pînă la transformarea fenolului dihidroxilic în fenoxid (circa 1 oră). S-au adăugat apoi 20 ml benzen şi s-au distilat 15 ml azeotrop ternar. După distilare, peste sarea de sodiu a 4,4 -dihidroxibenzofenonei s-au adăugat 3,221 g (1/50 moli) clorură de benzil şi s-a refluxat 5 ore. Cetoeterul format precipită în mediul de reacţie. Se filtrează, se spală de 2—3 ori pe filtru, cu apă, pentru îndepărtarea clorurii de sodiu rezultată din reacţie, apoi se spală cu 2—3 ml etanol. Recristalizarea s-a făcut din benzen. Rezultă 2,50 g produs pur. Randament 56,24%. T.t. = 186—187°C.

Aparatura utilizată

Spectrele în UV au fost înregistrate la un aparat Specord UV-vis produs Karl Zeiss-Jena, în soluţii etanolice, utilizîndu-se cuve de cuarţ cu $d = 2$ cm.

Sprectrele în IR au fost înregistrate la un aparat Specord-75, Carl Zeiss-Jena, în soluţii cloroformice, grosimea stratului 0,277 cm.

Spectrele de RMN au fost înregistrate la un aparat Tesla BS 48 7B, la 80 MHz, ca standard intern folosindu-se tetrametilsilanul.

Analiza termogravimetrică s-a efectuat la un aparat de tip Setaran, Lyon-France.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt prezentate formulele de structură şi moleculare ale noilor cetoeteri sintetizaţi, rezultatele analizei elementare, temperaturile de topire şi randamentele.

Urmărind datele din tabel, se constată că toţi compuşii sînt solizi şi au temperaturi de topire relativ ridicate, valorile temperaturilor de topire depinzînd de poziţia radicalilor metil pe nucleele benzenice. Randamentele relativ joase se datoresc solubilităţii ridicate a compuşilor în amestecul de alcool—benzen în care are loc reacţia şi în solventul din care s-a efectuat recristalizarea. Cetoeterii sintetizaţi sînt uşor solubili în benzen, toluen, cloroform, acetonă şi parţial solubili în alcool.

Caracterizări spectrale

Spectre în UV

Absorbţiile în U V ale noilor compuşi se pot datora pe de o parte cromoforului C=O, iar pe de altă parte, celor două tipuri de nuclee benzenice substituite diferit.

Două inele benzenice sînt legate de cromoforul C=O şi substituite în para cu grupe eterice care au efect batocrom, iar alte două nuclee benzenice (marginale) sînt substituite cu radicali alchil sau clor, substituenţi ce prezintă, de asemenea, efect batocrom.

Spectrele ridicate în soluţii alcoolice, în care compuşii sînt foarte puţin solubili, arată absorbţii intense în două regiuni: o primă regiune la lungimi de undă mai mici cu maximul de absorbţie la aproximativ 221 nm şi o a doua regiune la lungimi de undă mai mari, cuprinsă între 260 şi 330 nm, cu mai multe maxime de absorbţie. Deşi tranziţiile de electroni care duc la absorbţii în aceste regiuni sînt diferite, spectrele sînt relativ simple (fig. 1 şi 2). Tranziţiile de tip $\pi—\pi^*$ corespunzătoare grupei C=O sînt influenţate de vecinătatea electronilor π din cele două nuclee benzenice, fapt ce determină un efect batocrom, făcînd ca banda de tranziţie $\pi—\pi^*$ să se deplaseze de la 190—200 la peste 210 nm. De asemenea, tranziţiile de tip $n—\pi^*$ se realizează la energii mai mici, datorită conjugării grupei C=O cu electronii π din cele două nuclee benzenice, fapt ce face ca banda corespunzătoare de absorbţie să fie deplasată batocrom la 296 nm.

Banda de tip E_1, care la benzen se află la 203,5 nm, este deplasată batocrom pentru nucleele benzenice substituite cu grupe alcoxi mai mult decît cea a nucleelor benzenice substituite cu radicali alchil. Aceste două benzi, împreună cu banda datorată tranziţiilor $Tr—\pi^*$, ale grupei C=O, formează o singură bandă lată.

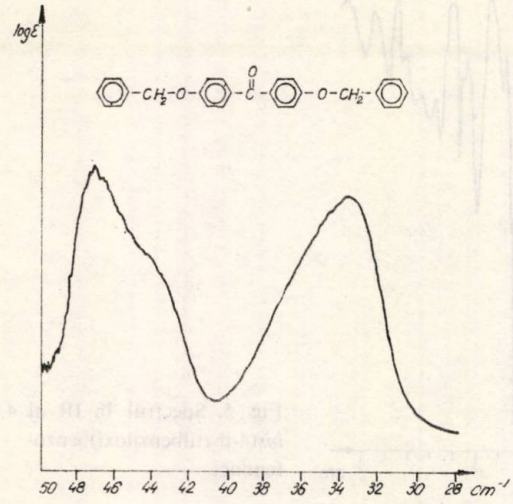


Fig. 1. Spectrul în UV al 4,4′-*bis*(benziloxi)benzofenonei.

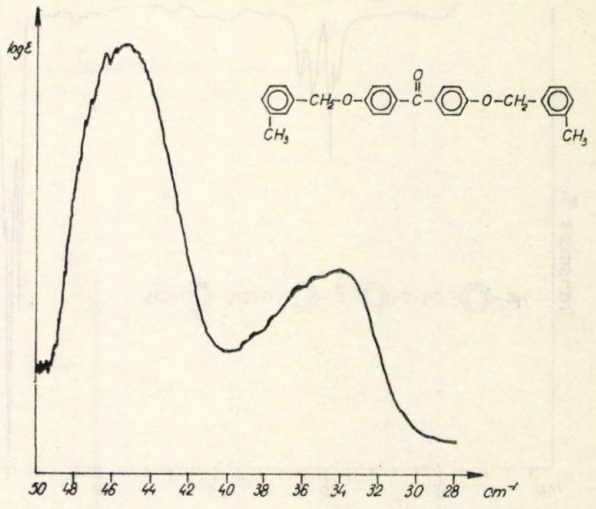


Fig. 2. Spectrul în UV al 4,4′-*bis*(3-metilbenziloxi)benzofenonei.

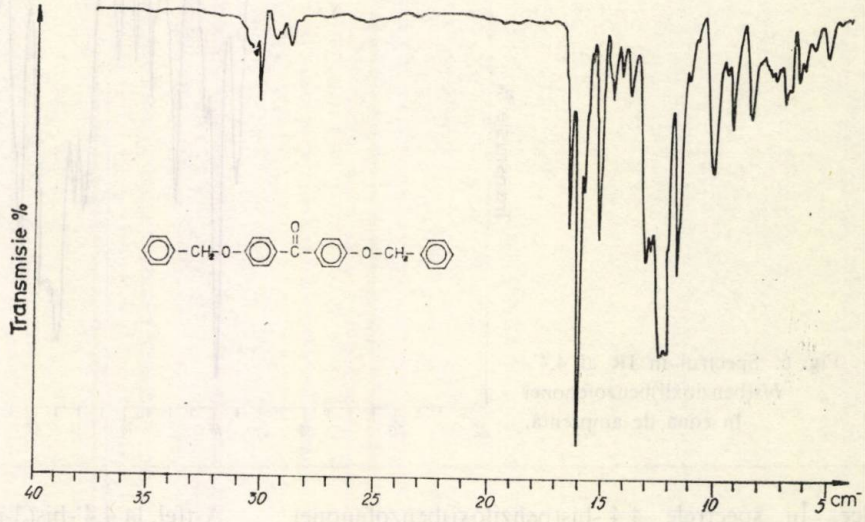


Fig. 3. Spectrul în IR al 4, 4′-*bis*(benziloxi)benzofenonei.

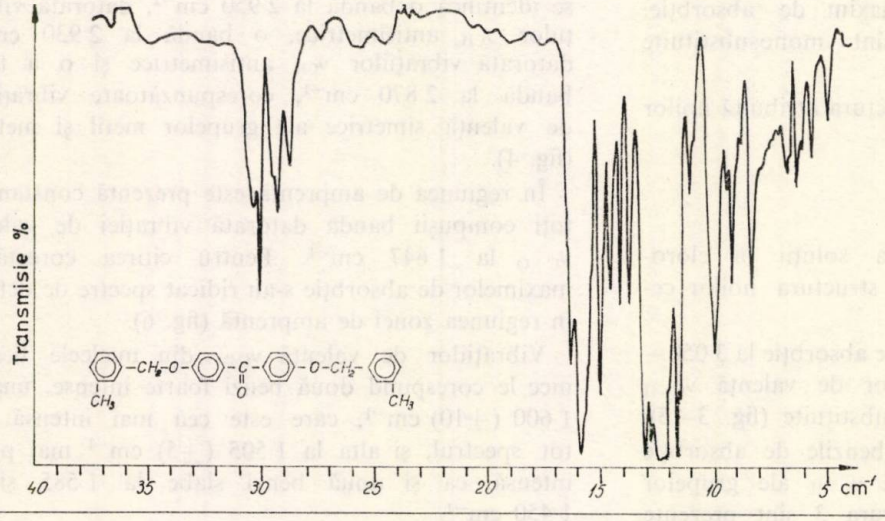


Fig. 4. Spectrul în IR al 4,4′-*bis*(3-metilbenziloxi)benzofenonei.

Benzile de tip benzenoid (B) sînt şi ele deplasate mai mult batocrom pentru inelele substituite cu grupe alcoxi, decît pentru cele substituite cu grupe alchil. În această regiune se pot pune în evidenţă maxime de absorbţie datorate tranziţiilor π—π* la circa 296 nm şi separat de tip benzenoid, corespunzătoare inelelor marginale la 260 nm şi inelelor centrale la 278 şi 286 nm, ca, de exemplu, în spectrul 4,4′-bis(3-metilbenziloxi)benzofenonei (fig. 2).

Numărul benzilor de tip benzenoid corespunzătoare nucleelor benzenice periferice, ca şi poziţia lor, depind de numărul radicalilor substituiţi pe aceste

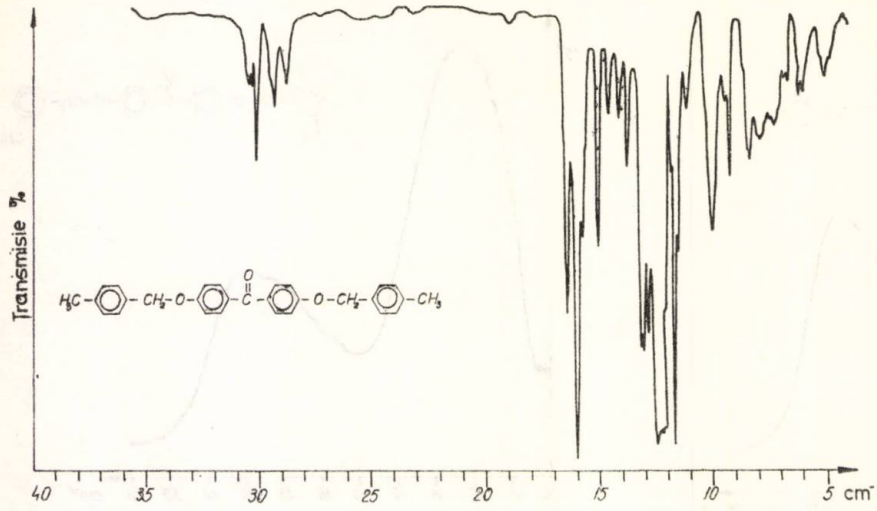


Fig. 5. Spectrul în IR al 4,4′-*bis*(4-metilbenziloxi)benzofenonei.

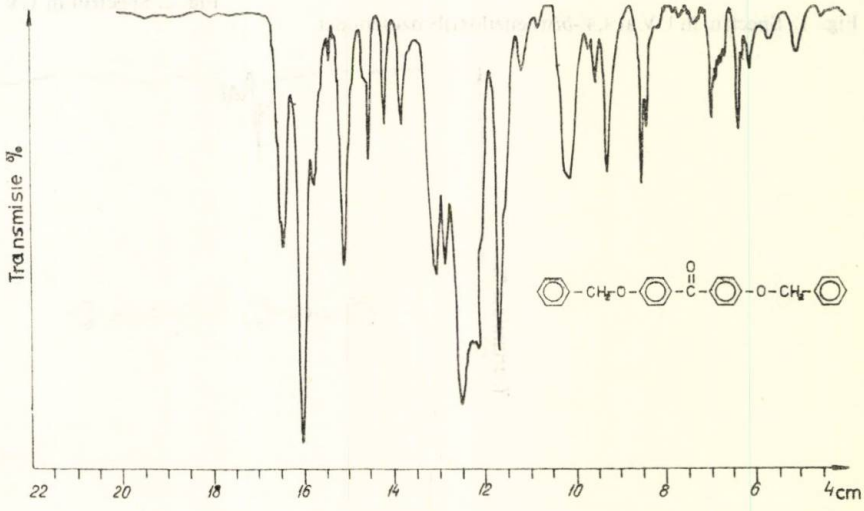


Fig. 6. Spectrul în IR al 4,4′-*bis*(benzioxli)benzofenonei în zona de amprentă.

nuclee. În spectrele 4,4′-bis(benziloxi)benzofenonei nu se identifică decît un maxim de absorbţie, întrucît nucleele benzenice sînt monosubstituite (fig. 1).

Spectrele în UV confirmă structura atribuită noilor compuşi.

Spectre în IR

Spectrele în IR, ridicate la soluţii în cloroform, confirmă, de asemenea, structura noilor cetoeteri.

În spectre sînt prezente benzi de absorbţie la 3 050—3 015 cm^{-1}, datorate vibraţiilor de valenţă ν_{C-H} din nucleele benzenice diferit substituite (fig. 3—5).

De asemenea, sînt prezente benzile de absorbţie datorate vibraţiilor de valenţă ν_{C-H} ale grupelor metilen şi metil. Astfel, în figura 3 sînt prezente doar două benzi, una la 2 930 cm^{-1}, datorată vibraţiei ν_{CH_2} antisimetrice, şi alta la 2 855 cm^{-1}, datorată vibraţiei ν_{CH_2} simetrice.

În spectrele compuşilor cu nuclee benzenice substituite cu radicali metil se identifică trei benzi corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ν_{C-H} alifatice. Astfel, la 4,4′-bis(3-metilbenziloxi) benzofenonă (fig. 4) se identifică o bandă la 2 950 cm^{-1}, datorată vibraţiilor ν_{CH_3} antisimetrice, o bandă la 2 930 cm^{-1}, datorată vibraţiilor ν_{CH_2} antisimetrice şi o a treia bandă la 2 870 cm^{-1}, corespunzătoare vibraţiilor de valenţă simetrice ale grupelor metil şi metilen (fig. 4).

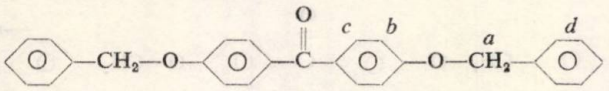
În regiunea de amprentă este prezentă constant la toţi compuşii banda datorată vibraţiei de valenţă $\nu_{C=O}$ la 1 647 cm^{-1}. Pentru citirea corectă a maximelor de absorbţie s-au ridicat spectre de detaliu în regiunea zonei de amprentă (fig. 6).

Vibraţiilor de valenţă $\nu_{C=C}$ din nucleele benzenice le corespund două benzi foarte intense, una la 1 600 ($\pm$10) cm^{-1}, care este cea mai intensă din tot spectrul, şi alta la 1 505 ($\pm$5) cm^{-1} mai puţin intensă, ca şi două benzi slabe la 1 585 şi la 1 450 cm^{-1}.

Vibraţiile de deformaţie ale grupelor CH_2 şi CH_3 duc la formarea a două benzi de absorbţie: una antisimetrică la 1 455 cm^{-1}, ce se suprapune peste cea de alungire $\nu_{C=C}$, şi alta simetrică la 1 385 cm^{-1}, de exemplu pentru 4,4 -bis(benziloxi)benzofenonă (fig. 3).

Tabelul 2

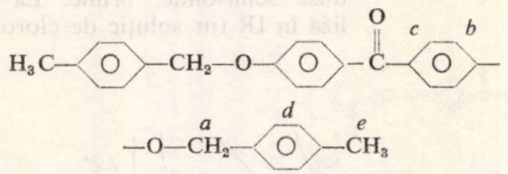
VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU 4,4'-BIS(BENZILOXI) BENZOFENONĂ ÎN $CDCl_3$



Multiplicitate	Nr. de protoni	δ, p.p.m.	Atribuire
Singlet	4	5,2	*a*
Dublet	4	7,06	*b*
Dublet	4	7,8	*c*
Singlet	10	7,5	*d*

Tabelul 3

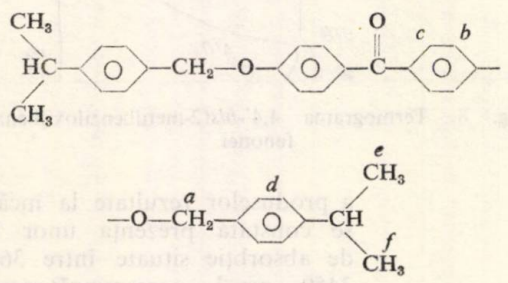
VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU 4,4'-BIS(4-METIL-BENZILOXI)-BENZOFENONĂ ÎN $CDCl_3$



Multiplicitate	Nr. de protoni	δ p.p.m.	Atribuire
Singlet	6	1,3	*e*
Singlet	4	5,2	*a*
Dublet	4	7,06	*b*
Dublet	4	7,8	*c*
Dublet	8	7,3	*d*

Tabelul 4

VALORILE PARAMETRILOR RMN PENTRU 4,4'-BIS(4-IZOPROPIL-BENZILOXI) BENZOFENONĂ ÎN $CDCl_3$



Multiplicitate	Nr. de protoni	δ, p.p.m.	Atribuire
Dublet	12	1,3	*e*
Multiplet	2	3,0	*f*
Singlet	4	5,1	*a*
Dublet	4	7,06	*b*
Dublet	4	7,8	*c*
Dublet	8	7,3	*d*

La biscetoeterii cu nuclee benzenice substituite cu radicali metil nu se pot identifica benzi specifice vibrațiilor de deformație ale grupelor CH_3, față de cele ale grupelor CH_2.

În moleculele acestor cetoeteri, găsindu-se de două ori funcțiunea eter mixt alifatic—aromatic, compușii prezintă benzi de absorbție caracteristice funcțiunii eter. Întrucît cele două legături $C-O(C_{Ar}-O$ și $C_{alichil}-O)$ au constante de forță mult diferite, este de așteptat ca pentru astfel de eteri să existe două benzi pentru vibrațiile antisimetrice și alte două pentru vibrațiile simetrice, fapte nemenționate pînă acum în literatură.

Este relativ ușor de identificat cele două benzi datorate vibrațiilor antisimetrice, una corespunzătoare ν_{CAr-O} se află constant la 1 248 cm^{-1}, iar cea corespunzătoare $\nu_{Calchil-O}$ la 1 115 cm^{-1}. Prima este mult mai intensă decît a doua. Cele două vibrații simetrice duc la absorbții mai slabe și într-o regiune unde se află și alte benzi, din care cauză sînt dificil de identificat.

Spectre de RMN

Spectrele de RMN sînt în deplin acord cu formulele de structură deduse din ecuațiile reacțiilor și cu ajutorul spectrelor în UV și IR.

În tabelele 2, 3 și 4 sînt date spre exemplificare deplasările chimice și atribuirile lor pentru 4,4'-bis (benziloxi)benzofenonă, 4,4'-bis(4-metilbenziloxi)benzofenonă și, respectiv. 4,4'-bis(izopropilbenziloxi)benzofenonă. Se constată prezența unui singlet corespunzător protonilor din grupa metilen, care face legătura între oxigen și nucleul benzenic la $\delta = 5,1-5,2$ p.p.m., valoare relativ mare datorită faptului că protonii sînt puternic dezecranați, mai ales de vecinătatea oxigenului și mai puțin de vecinătatea nucleului benzenic.

De asemenea, la toți compușii sînt prezente cîte două dublete pentru protonii nucleelor benzenice legate (în para) de grupa carbonil și de oxigen (eteric). Protonii aromatici ai acestor nuclee dau cuplaje de tip *AA'XX'*, din care cauză cele două semnale corespunzătoare celor două specii de protoni se prezintă sub formă de dublete.

Protonii din vecinătatea oxigenului eteric datorită efectului +E al acestuia sînt mai puțin dezecranați ($\delta = 7,06$ p.p.m.) decît protonii din apropierea grupei carbonil, care sînt mai puternic dezecranați de efectul atrăgător de electroni al grupei carbonil ($\delta = 7,8$ p.p.m.).

Pentru protonii nucleelor benzenice marginale cu un singur substituent se produce un singlet ($\delta = 7,5$ p.p.m.), în timp ce pentru cele disubstituite asimetrice (tabelele 3 și 4) se produce un dublet ($\delta = 7,3$ p.p.m.), datorită cuplării spinilor celor doi protoni diferiți, cuplaj de tip *AA'BB'*.

La compușii ce conțin radicali metil și izopropil în pozițiile para ale nucleelor marginale apar un singlet și, respectiv, un dublet la $\delta = 1,3$ p.p.m. corespunzător protonilor grupelor metil. Pentru 4,4'-bis (4-izopropil-benziloxi)benzofenonă se identifică în spectrul de RMN un multiplet la $\delta = 3,0$ p.p.m. corespunzător protonului grupei $\rangle C-H$.

Analiza termogravimetrică

Folosind un derivatograf de tip Seteran, care redă cele patru curbe: a temperaturilor (*T*), a pierderii în greutate (*TG*), derivata curbei termogravimetrice (*DTG*) și analiza termică diferențială (*ADT*), s-a pus

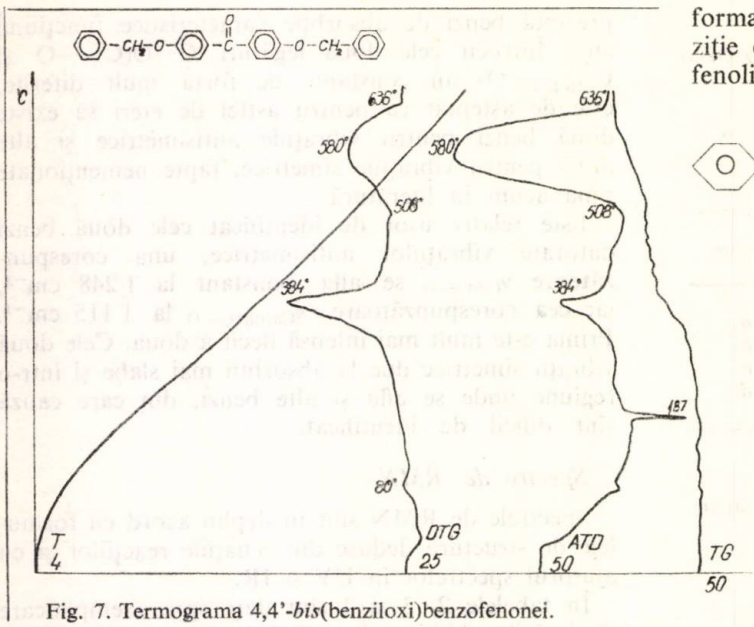
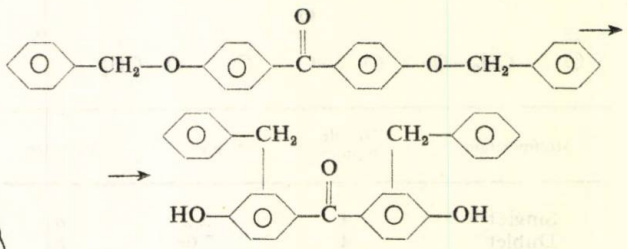


Fig. 7. Termograma 4,4'-*bis*(benziloxi)benzofenonei.

în evidenţă comportarea la încălzire în aer a noilor compuşi.

Prima modificare suferită de compuşi este cea de schimbare de stare (de topire); valorile la care acestea au loc coincid cu cele determinate la microscopul cu masă de încălzire tip Boetius.

A doua transformare care este exotermă se produce la 275—285°C, fiind mai pronunţată la unii compuşi decît la alţii. De exemplu, este foarte pronunţată la compuşii cu nuclee benzenice substituite cu cîte unul sau doi radicali metil şi mai puţin pronunţată la compusul cu nuclee benzenice ce nu conţine aceşti radicali (fig. 7—9). Transformarea exotermă poate consta într-o transpoziţie de tip benzilic a radicalilor benzil pe nucleul fenolic, însoţită şi de procese de oxidare exoterme.



Pentru a se verifica dacă are loc o transpoziţie benzilică, probe de cetoeteri au fost încălzite în tub închis timp de 4 ore, la 250 şi la 350°C. În urma încălzirii, cetoeterii, solizi, albi, s-au transformat în produse semisolide, brune. La analiza în IR (în soluţie de cloroform)

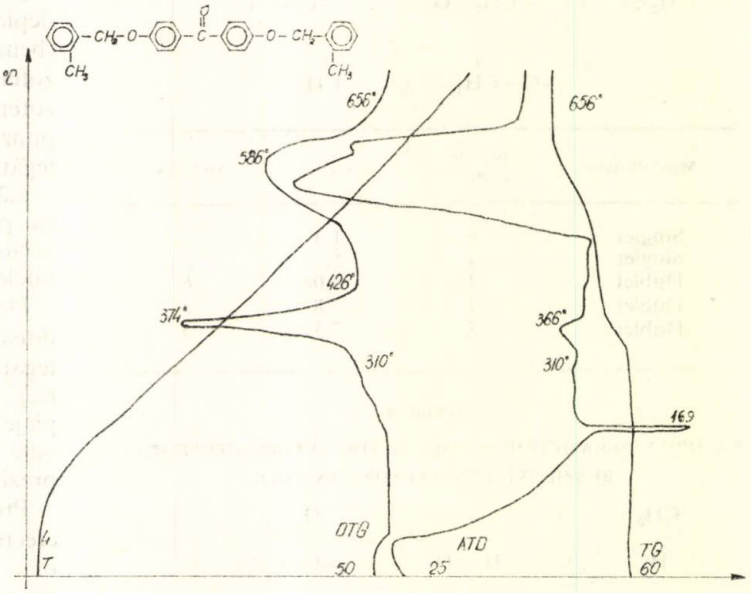


Fig. 8. Termograma 4,4'-*bis*(2-metilbenziloxi)benzofenonei.

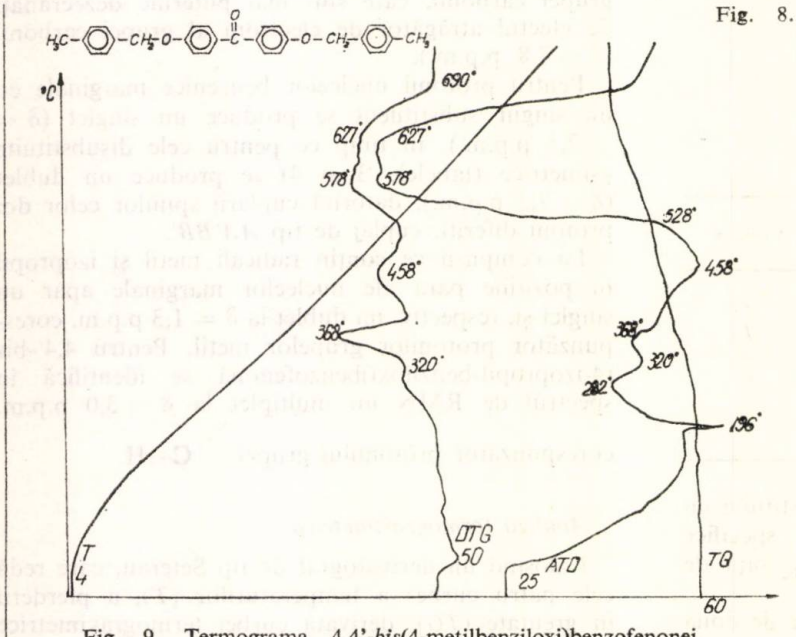


Fig. 9. Termograma 4,4'-*bis*(4-metilbenziloxi)benzofenonei.

a produselor rezultate la încălzire, se constată prezenţa unor benzi de absorbţie situate între 3600 şi 3450 cm^{-1}, corespunzătoare vibraţiilor de valenţă ale legăturilor O—H fenolice, benzi care nu se găseau la cetoeteri înainte de încălzirea lor la 260°C şi, respectiv, 350°C. În figura 3 este reprezentat spectrul în IR al 4,4'-bis(benziloxi) benzofenonei înainte de încălzire la 260°C, iar în figura 10, spectrul în IR al produselor de izomerizare după încălzirea la 260°C a acestui cetoeter.

Aceste două spectre se deosebesc şi în regiunea de amprentă. În spectrul produselor de izomerizare dispare una dintre cele două benzi corespunzătoare vibraţiilor de va-

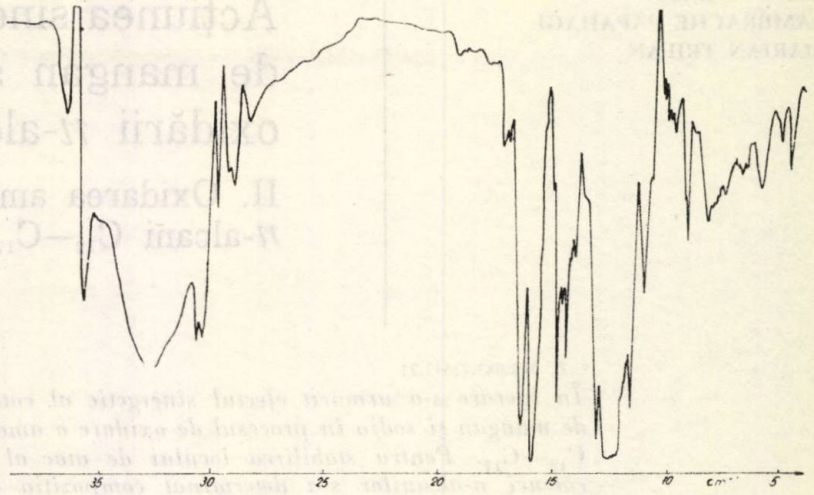


Fig. 10. Spectrul în IR al produselor de izomerizare termică a 4,4′-*bis*(benzil-oxi)benzofenonei.

lenţă, antisimetrice ale legăturii eterice, rămînînd o singură bandă, cea corespunzătoare vibraţiei de valenţă C_{Ar}—OH, situată la valori mai mari. Modificările spectrelor în IR la cetoeterii încălziţi la 260 şi 350°C confirmă ipoteza transpoziţiei de tip benzilic.

A treia modificare exotermă se produce la 384°C, pentru 4,4′-bis(benziloxi)benzofenonă şi la temperaturi ceva mai joase la alţi compuşi cu nuclee benzenice substituite (fig. 7). Ea poate fi atribuită oxidării grupelor metilen, din puntea difenil-metanică formată în urma transpoziţiei la grupe carbonil, dar şi unor degradări oxidative mai pronunţate, însoţite de o importantă pierdere în greutate.

Compuşii rămaşi sînt apoi stabili pînă la 518°C, cînd începe un proces puternic exoterm.

Bibliografie

1. IOVU, M. şi ISPAS, F. Rev. Chim. **65**, nr. 2, 1974, p. 102.
2. IOVU, M. şi ISPAS F. Rev. Chim. **30**, nr. 9, 1979, p. 841.
3. IOVU, M. Rev. Roumaine Chim. **16**, nr. 8, 1971, p. 1223.
4. IOVU, M. şi NICOLAU, N. Rev. Roumaine Chim. **6**, nr. 12, 1971, p. 1919.
5. IOVU, M. Rev. Roumaine Chim., **17**, nr. 7, 1972, p. 1261.
6. IOVU, M. MICLOVICI, N. şi CREŢU, S. Rev. Roumaine Chim. **17**, nr. 8, 1972, p. 1417.
7. LESTER, N., STANLEY, U. S., 3, 073,866 (1260—591), 15 ian 1963.

Intrat în redacţie: 10.II.1980

* * *

CONSILIUL NAŢIONAL PENTRU ŞTIINŢĂ ŞI TEHNOLOGIE,
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
ORGANIZEAZĂ LA BUCUREŞTI
ÎNTRE 7 ŞI 10 SEPTEMBRIE 1981

AL II-lea CONGRES NAŢIONAL DE CHIMIE

- **PROGRAMUL ŞTIINŢIFIC AL CONGRESULUI SE VA DESFĂŞURA ÎN CADRUL URMĂTOARELOR SECŢII**
- **POLIMERI**
- **CHIMIE ORGANICĂ**
- **CARBOCHIMIE**
- **PETROCHIMIE**
- **CHIMIE ANORGANICĂ ŞI METALE NEFEROASE**
- **CATALIZĂ ŞI CATALIZATORI**
- **INGINERIE CHIMICĂ**
- **CHIMIE FIZICĂ ŞI ANALITICĂ**
- **ENERGETICĂ CHIMICĂ ŞI BIOCHIMICĂ**
- **PROTECŢIA MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR**
- **RECUPERAREA ŞI REFOLOSIREA MATERIALELOR ŞI PRODUSELOR CHIMICE**

Informaţiile suplimentare pot fi obţinute la Comitetul de organizare pe adresa:

ICECHIM — CONGRES

77131 — Bucureşti, Calea Plevnei 139
Căsuţa Poştală 12 — 202
Telex: 10 944 ichim
Telefon: 49 65 08

RADU AVRAM
LAMBRACHE PAPAHAGI
MARIAN TRIFAN

Acțiunea sinergetică a naftenaților de mangan și sodiu în procesul oxidării *n*-alcanilor.

II. Oxidarea amestecului de *n*-alcani C_{12}—C_{17}. *)

C.Z. 542.943.7:547.21

În lucrare s-a urmărit efectul sinergetic al catalizatorilor pe bază de mangan și sodiu în procesul de oxidare a amestecului de n-alcani C_{12}—C_{17}. Pentru stabilirea locului de atac al oxigenului asupra catenei n-alcanilor s-a determinat compoziția acizilor monocarboxilici rezultați în urma oxidării.

The synergetic effect of manganese and sodium catalysts in the oxidation process of n-alkanes C_{12}—C_{17} was studied. The composition of monocarboxylic acids was determined in order to establish the oxygen attack on the n-alkane chain.

Исследовался синергетический эффект катализаторов на основе марганца и натрия в процессе окисления смеси н-алканов C_{12}—C_{17}. Для того, чтобы установить место атаки кислорода на цепь н-алканов определялся состав монокарбоксильных кислот, получаемых при окислении.

Datele de literatură privind procesul oxidării *n*-alcanilor în prezența unor amestecuri sinergetice de catalizatori de tipul Mn—K (stearați [1, 2], săruri ale acizilor C_5—C_9, acetilacetonați [3, 4], naftenați de Co—K [5], săruri de Mn și Na ale acizilor C_5—C_9 [6], au fost prezentate în nota I.

În prezenta lucrare se studiază influența naftenatului de mangan și a amestecului de naftenați de mangan și sodiu la diverse temperaturi asupra oxidării în fază lichidă, cu aer a amestecului de *n*-alcani C_{12}—C_{17}.

Partea experimentală

Ca materie primă s-a utilizat un amestec de *n*-alcani a cărui compoziție este prezentată în diagrama din figura 1. Aparatura utilizată este aceeași ca și la nota 1. Drept catalizatori s-au utilizat naftenatul de mangan și amestecul naftenaților de Mn—Na în raport molar 1 : 1. Oxidările au fost conduse pînă la atingerea unui indice de aciditate de 70 mgKOH/g. Prelucrarea masei de reacție în vederea separării acizilor s-a făcut conform schemei din nota 1. Pentru determinarea acizilor (repartiția) s-a făcut cromatografierea lor sub formă de esteri metilici.

Rezultate

A. *Influența tipului de catalizator*

Pentru a determina influența tipului de catalizator asupra procesului oxidării amestecului de *n*-alcani C_{12}—C_{17}, s-a lucrat în următoarele condiții experimentale:

— amestec de *n*-alcani supus oxidării, 150 g;
— temperatura de oxidare, 120°C;
— debit de aer, 25 l/h;
— catalizator; *a* — naftenat de mangan;
b — naftenat de Mn și Na în raport molar 1 : 1.

Rezultatele analizelor la care a fost supus în final produsul oxidat sînt prezentate în tabelul 1.

Din datele prezentate în tabelul 1 se observă că esterii și compușii carbonilici se obțin în proporție mult mai mică în cazul oxidărilor catalizate de amestecul naftenaților de Mn și Na.

Compoziția acizilor grași obținuți la oxidarea amestecului de *n*-alcani C_{12}—C_{17} în prezența celor două tipuri de catalizatori este prezentată în figurile 2 și 3. Din rezultatele obținute se constată că la oxidările în prezența naftenatului de mangan ruperile de lanț au loc către mijlocul catenei mult mai accen-

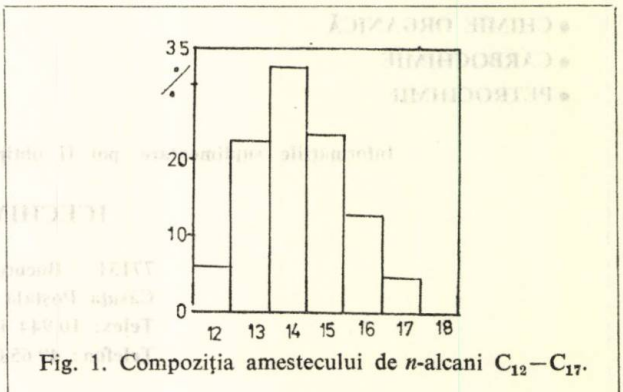


Fig. 1. Compoziția amestecului de *n*-alcani C_{12}—C_{17}.

* Nota I a apărut în Rev Chim. 32, nr. 5, 1981.

Ing. RADU AVRAM, ing. LAMBRACHE PAPAHAGI și ing. MARIAN TRIFAN Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

VALORILE FINALE ALE INDICILOR DE ACIDITATE I. A., mgKOH/g SAPONIFICARE I. S., mgKOH/g, ESTER I. E., mgKOH/g ŞI CARBONIL I.CO., mgO/g.

Tipul de catalizator	Caracteristicile produsului oxidat			
	I.A.	I.S.	I.E.	I.CO.
Naftenat de Mn	71,4	190,4	119,0	24,0
Naftenaţi Mn şi Na, raport 1:1	70,1	148,4	78,3	12,8

tuat decît în cazul folosirii drept catalizator a amestecului de naftenaţi de mangan şi sodiu.

B. *Influenţa temperaturii de reacţie*

În afara catalizatorului, temperatura de reacţie este un alt parametru care influenţează asupra vitezei de reacţie a procesului de oxidare şi asupra compoziţiei acizilor graşi obţinuţi.

În vederea stabilirii temperaturii optime de reacţie s-au făcut determinări în următoarele condiţii experimentale:

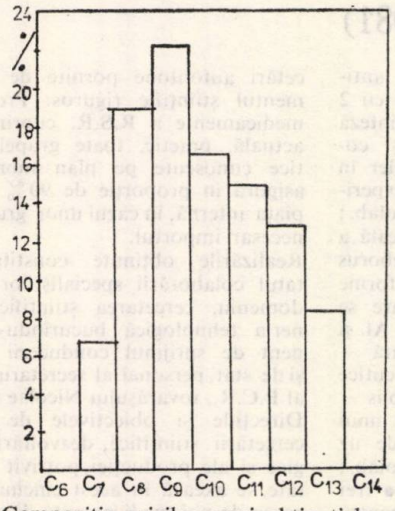


Fig. 2. Compoziţia acizilor graşi obţinuţi la oxidarea *n*-alcanilor $C_{12}-C_{17}$ în prezenţa naftenatului de Mn, 120°C.

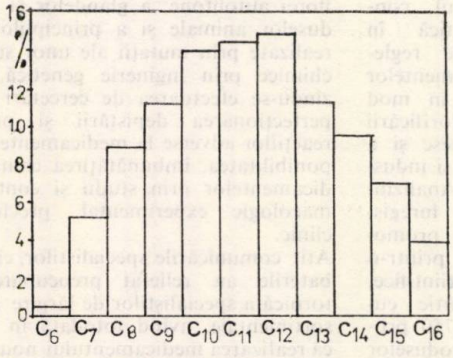


Fig. 3. Compoziţia acizilor graşi obţinuţi la oxidarea *n*-alcanilor $C_{12}-C_{17}$ în prezenţa naftenaţilor de Mn şi Na, 120°C.

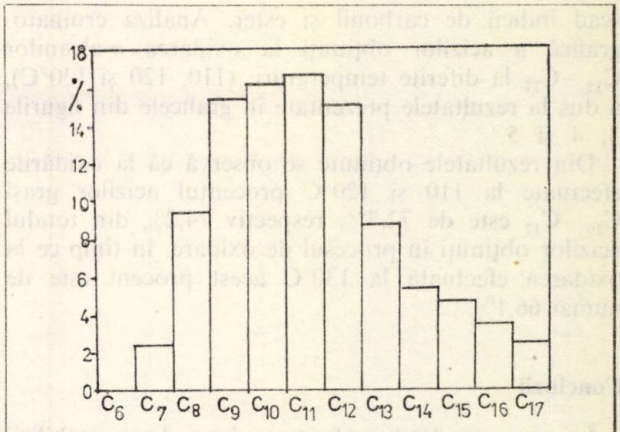


Fig. 4. Compoziţia acizilor graşi obţinuţi la oxidarea *n*-alcanilor $C_{12}-C_{17}$ în prezenţa naftenaţilor de Mn şi Na, 110°C.

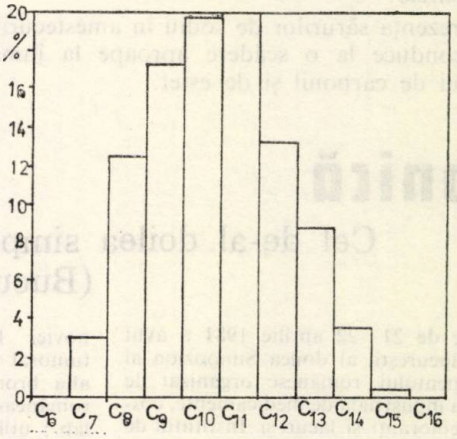


Fig. 5. Compoziţia acizilor graşi obţinuţi la oxidarea *n*-alcanilor $C_{12}-C_{17}$ în prezenţa naftenaţilor de Mn şi Na, 130°C.

— catalizator: amestec de naftenaţi de Mn şi Na în raport molar 1 : 1;

— temperatura de oxidare, 110, 120 şi 130°C;

— cantitatea de *n*-alcani supusă oxidării şi debitul de aer au fost ca la punctul A.

În final, masei de reacţie i s-au determinat indicele de aciditate, indicele de saponificare, indicele de ester şi indicele de carbonil. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Din datele prezentate în tabelul 2 se constată că cu cît temperatura de oxidare este mai mică, cu atît

Tabelul 2

VALORILE FINALE ALE INDICILOR DE ACIDITATE I.A., mgKOH/g, SAPONIFICARE I.S., mgKOH/g, ESTER I.E., mgKOH/g ŞI CARBONIL I.CO., mgO/g.

Temperatura de reacţie, °C	Caracteristicile produsului oxidat			
	I.A.	I.S.	I.E	I.CO.
110	68,6	144,2	75,6	9,6
120	70,2	148,4	78,2	12,8
130	70,4	152,6	82,2	15,6

scad indicii de carbonil şi ester. Analiza cromatografică a acizilor obţinuţi la oxidarea *n*-alcanilor $C_{12}-C_{17}$ la diferite temperaturi, (110, 120 şi 130°C), a dus la rezultatele prezentate în graficele din figurile 3, 4 şi 5.

Din rezultatele obţinute se observă că la oxidările efectuate la 110 şi 120°C procentul acizilor graşi $C_{10}-C_{17}$ este de 72,7%, respectiv 74,2% din totalul acizilor obţinuţi în procesul de oxidare, în timp ce la oxidarea efectuată la 130°C acest procent este de numai 66,1%.

Concluzii

În urma oxidărilor efectuate în vederea stabilirii influenţei tipului de catalizator şi a temperaturii în procesul oxidării *n*-alcanilor $C_{12}-C_{17}$ se constată următoarele:

a. Prezenţa sărurilor de sodiu în amestecurile catalitice conduce la o scădere aproape la jumătate a indicelui de carbonil şi de ester.

b. Cu cît temperatura de oxidare este mai mică, cu atît indicele de carbonil şi cel de ester sînt mai mici, deci acumulările de produse secundare sînt mai reduse.

c. În cazul oxidării *n*-alcanilor în prezenţa naftenatului de mangan ruperea catenei are loc către mijloc mult mai accentuat decît în cazul folosirii amestecului de naftenaţi de mangan şi sodiu.

d. În cazul oxidărilor efectuate la 110 şi 120°C procentul de acizi graşi $C_{10}-C_{17}$ este de peste 70% din totalul acizilor obţinuţi, în timp ce la oxidarea efectuată la 130°C acest procent este de 66,1% lucru care denotă că odată cu creşterea temperaturii peste 120°C atacul are loc preferenţial spre mijlocul catenei.

Bibliografie

1. MANAKOV, M. N., Khim. Prom., **2**, 1974, p. 95.
2. VOSKRESENSKAYA, N. K., Zh. Prik. Khim., **49**, 1976, p. 1117.
3. VIHAREV, A. A., ş.a., Himiceskaia Tehnol., **22**, 1979, p. 2.
4. SAFRANSKII, E. L. şi NAUMOVA, R. I., Neftepererab. Neftekhim. **10**, 1972. p. 11.
5. PAPAHAGI, L., TRIFAN, M. şi AVRAM, R., Bul. Inst. Politehnic Buc., **41**, nr. 2, 1979.
6. PERCENKO, A. A., ş.a., Neftepererab. Neftekhim., **1**, 1970, p. 32.

Intrat în redacţie: 21.1.1980

* * *

cronică

Cel de-al doilea simpozion al medicamentului românesc (Bucureşti, aprilie 1981)

În zilele de 21—22 aprilie 1981 a avut loc la Bucureşti, al doilea Simpozion al medicamentului românesc organizat de Centrala industrială de medicamente, cosmetice, coloranţi şi lacuri şi Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, manifestare care a oferit prilejul prezentării succinte a unor aspecte interesante privind cercetarea, promovarea şi industrializarea noilor medicamente româneşti.

Lucrările simpozionului au reunit specialişti din Ministerul Industriei Chimice, Institutul central de chimie, Ministerul Sănătăţii, Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice şi cadre didactice din învăţămîntul superior.

Tematica lucrărilor prezentate a cuprins o sferă largă de preocupări a specialiştilor din domeniul medicamentelor, comunicările referindu-se la: • 44 de noi sinteze de produse şi materii prime (32,4%) dintre care se menţionează derivaţi de 1,4 benzodiazepină (oxazepam)—Cilianu Steliana şi colab; derivaţi enditio-alcani-substituiţi—Cristescu Yvonne şi colab; noi derivaţi de sinteză ai benzilpenicilinei—Szantay J. şi colab; fenilhidrazone trisubstituite cu activitate antimicrobiană—Beu L. şi colab; • trei extracte din plante, (2,1%) specia Genista Tinctoria—Csédö L — şi colab; studiul analitic al uleiului de cătină indigenă şi a compoziţiei fructelor de cătină — Sârbu C. şi colab; preparate antidiareice din afine Myrtilli fructus — Polinicencu C. şi colab.; • 14 metode de control al medicamentelor şi cosmeticelor (9,5%) de exemplu, dozarea acizilor nucleici din proteine, obţinute prin biosinteză — Gheorghiu Carmen; • 60 de studii farmacodinamice şi farmacologice, 35% (acţiunea farmacodinamică a unor substanţe energizant-eutrofice CF G_2 — Simionovici H. şi colab.; efectul antitumoral şi de inducere a ovulaţiei cu 2 alfa bromergocriptin metilat de sinteză românească — Alessandrescu D. şi colab.; utilizarea unor siropuri cu fier în tratamentul anemiei feriprive experimentale la cobai — Bota V. şi colab.; acţiunea antialgică şi anestezică locală a unor extracte purificate de Helleborus species — Feszt Gh. şi colab); 29 • forme noi condiţionate, (17%) dintre care se citează: rifampicină SV — Sauciuc Al. şi Păunescu; E. aspirină tamponată — Leucuţa S. şi colab.; forme farmaceutice cu extract standardizat de propolis — Polinicencu C. şi colab.; obţinerea unui complex fier dextran injectabil; de uz veterinar — Mihăilescu Gh. şi colab.; • un produs opoterapic, (1%); • trei materii prime şi materiale pentru produse cosmetice, (2,1%).

Cu prilejul simpozionului a avut loc o „Masă rotundă" care a reunit specialişti din cercetarea, învăţămîntul, controlul şi industria farmaceutică în vederea precizării etapelor de reglementare a promovării medicamentelor în ţara noastră, insistîndu-se în mod deosebit asupra cercetării şi valorificării medicamentului original românesc şi a direcţiilor viitoare în cercetarea şi industrializarea în acest domeniu. Analizîndu-se politica sanitară privind înregistrarea noilor produse — etapele promovării acestora — s-a arătat că printr-o riguroasă selecţie pe criterii ştiinţifice, nomenclatorul actual farmaceutic cuprinde 440 substanţe active şi 750 produse autorizate. În afara produselor care se înscriu în gama terapeutică răspîndită pe plan mondial, Farmacopeea Română s-a îmbogăţit prin valorificarea sub formă de medicamente cu eficienţă terapeutică ridicată, a unei serii de cercetări autohtone pornite de la experimentul ştiinţific riguros. Producţia de medicamente a R.S.R. cuprinde la ora actuală, practic, toate grupele terapeutice cunoscute pe plan mondial, care asigură în proporţie de 90% cerinţa pe piaţa internă, în cazul unor grupe nefiind necesar importul.

Realizările obţinute constituie rezultatul colaborării specialiştilor din acest domeniu, cercetarea ştiinţifică şi ingineria tehnologică bucurîndu-se permanent de sprijinul conducerii de partid şi de stat, personal al secretarului general al P.C.R., tovarăşului Nicolae Ceauşescu. Direcţiile şi obiectivele de bază ale cercetării ştiinţifice, dezvoltării tehnologice şi ale producţiei, potrivit celor relatate, se axează în acest cincinal pe realizarea de noi medicamente de uz uman şi veterinar, cu prioritate cardiovasculare, anticanceroase, antifungice, neuropsihotrope, prin valorificarea superioară a florei autohtone, a glandelor şi subproduselor animale şi a principiilor active realizate prin mutaţii ale unor substanţe chimice prin inginerie genetică, prevăzîndu-se efectuarea de cercetări privind perfecţionarea depistării şi prevenirii reacţiilor adverse la medicamente, biodisponibilitatea, îmbunătăţirea calităţii medicamentelor prin studii şi control farmacologic experimental preclinic şi clinic.

Atît comunicările specialiştilor, cît şi dezbaterile au reliefat preocuparea statornică a specialiştilor de lărgire a gamei sortimentale, avînd totodată în vedere că realizarea medicamentului nou implică factorii de economicitate, rentabilitate, calitate superioară şi eficienţă crescută astfel încît acesta să corespundă nivelului exigenţelor pieţei internaţionale.

MARIA MARIN

EMILIAN ANGELESCU
ANCA ANGELESCU
SILVIU NENCIULESCU
IOAN V. NICOLESCU

Dimerizarea etilenei prin cataliză coordinativă eterogenă. III

C.Z. 542.934.7:547.313.2

Cercetările întreprinse se referă la activitatea unor catalizatori complecși organo-metalici de $Ni(C_5H_7O_2)_2—AlCl(C_2H_5)_2—P(C_6H_5)_3$, depuși pe suporți alumină sau alumo-silice, în reacția de dimerizare a etilenei. Acești catalizatori eterogeni se remarcă prin stabilitate și menținerea activității o perioadă lungă de timp; activitatea lor este net superioară comparativ cu cea a catalizatorilor omogeni corespunzători. Este studiat de asemenea efectul parametrilor operaționali asupra reacției.

There are presented some new heterogeneous nickel organometallic complex catalysts, comprising $Ni(C_5H_7O_2)_2—AlCl(C_2H_5)_2—P(C_6H_5)_3$ on a carrier such as Al_2O_3 or $SiO_2—Al_2O_3$, which are useful in the homodimerization of ethylene. These coordinated solid catalysts are remarkably stable and active for a long period of time; their activity is substantially higher than that of the corresponding homogeneous catalysts. The effect of the operational parameters on the reaction was also studied.

Проведенные исследования относятся к активности некоторых комплексных металлорганических катализаторов $Ni(C_5H_7O_2)_2 — Al Cl(C_2H_5)_2 — P(C_6H_5)_3$, нанесенных на окиси алюминия или окиси алюминия-силикагеле в процессе димеризации этилена. Эти гетерогенные катализаторы отличаются своей стабильностью и сохранением активности на продолжительное время; их активность на много выше активности соответствующих гомогенных катализаторов. Изучался также эффект операциональных параметров на реакцию.

Procesul de dimerizare a etilenei, cu obținerea n-butenelor izomere, catalizat de complecși organometalici solubili în hidrocarburi, obținuți prin interacțiune ternară a acetilacetonatului de nichel, monoclorurii de dietilaluminiu și trifenilfosfinei, a constituit obiectul unor cercetări anterioare [1, 2]. În aceste studii s-au folosit soluții toluenice de catalizatori complecși, reacția de dimerizare fiind realizată în condiții specifice catalizei omogene.

În prezenta lucrare sînt redate rezultatele cercetării reacției de dimerizare a etilenei, condusă în prezența unor catalizatori complecși depuși pe suporți poroși; compoziția și structura speciilor complexe a fost identică cu a catalizatorilor complecși de coordinație, menționați.

Această direcție de cercetare a fost sugerată de recentele aplicații industriale ale catalizatorilor de tip Ziegler-Natta depuși pe suporți solizi și exploatați cu succes în tehnologiile de polimerizare stereospecifică, sub denumirea de „catalizatori superactivi".

S-a considerat interesant și util să se încerce extinderea gamei de aplicații ale catalizatorilor de tip superactiv și asupra reacției de dimerizare a etilenei, cu atît mai mult cu cît, aceste cazuri de cataliză coordinativă în fază eterogenă sînt de dată recentă și relativ puțin studiate [3—8].

Metode experimentale

Reactivii componenți ai catalizatorului complex organo-metalic și anume acetilacetonatul de nichel $Ni(C_5H_7O_2)_2$ și trifenilfosfina $P(C_6H_5)_3$ s-au preparat conform metodelor expuse într-o lucrare anterioară [2].

Monoclorura de dietilaluminiu $AlCl(C_2H_5)_2$ a fost reactiv de fabricație Serva și puritate 98%.

Etilena, de puritate 98,5% a fost în prealabil barbotată prin soluții alcaline de pirogalol pentru reținerea urmelor de oxigen și apoi uscată pe materiale adsorbante, silicagel, hidroxid de potasiu și sită moleculară 5 Å, pînă la un conținut de umiditate mai mic de 5 p.p.m.

Toluenul folosit pentru prepararea soluției de complex catalitic, a fost proaspăt distilat și uscat pe sodiu metalic.

Dr. chim. EMILIAN ANGELESCU și prof. dr. doc. IOAN V. NICOLESCU Institutul politehnic — București, Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. ANCA ANGELESCU, Academia de științe economice — București.
Ing. SILVIU NENCIULESCU, Combinatul petrochimic — Pitești.

În calitate de suport s-a utilizat sticlă poroasă Vycor, diferite sorturi de alumină și alumosilice catalizator de cracare cu conținut diferit de Al_2O_3. Toți suporții au fost calcinați la 900°C timp de 4 ore.

Prepararea catalizatorilor s-a realizat printr-o succesiune de operații constînd în degazarea suportului la 400°C și vacuum de 10^{-5} torr și impregnarea sa sub vid cu soluția toluenică de complex catalitic preformat, urmată de evaporarea solventului la vid și la temperatura ambiantă.

Reacțiile de dimerizare a etilenei s-au condus în regim dinamic, prin trecerea fluxului de monomer peste stratul catalitic preparat ca cel menționat. Presiunea de lucru a fost 1 atm. În toate reacțiile s-au folosit cantități egale de catalizator.

Produsele de reacție gazoase au fost captate și analizate cromatografic, folosind un cromatograf Perkin-Elmer F-11, cu detector de ionizare de flacără și echipat cu o coloană conținînd fază staționară dimetilsulfolan pe celit. Ca eluent s-a folosit azot.

Proprietățile de cataliză ale maselor de contact folosite, s-au apreciat pe baza evaluării conversiei etilenei, a randamentelor în butene, a vitezei globale de reacție (mol C_4H_8/at g Ni.h) și a selectivității.

Rezultate și discuții

Într-o primă serie de reacții, s-au testat performanțele catalitice în reacția de dimerizare a etilenei, a unor catalizatori obținuți prin impregnarea complexului organo-metalic de compoziție molară $Ni(C_5H_7O_2)_2 : AlCl(C_2H_5)_2 : P(C_6H_5)_3 = 1 : 9 : 3$ în masa unor suporți de natură diferită. Concentrația de complex catalitic a fost în toate cazurile de 20 g / 100 g catalizator; s-a operat cu debite constante de alimentare a reactorului cu etilenă de 3,6 l. h^{-1}, la temperatura de reacție de 50°C.

Rezultatele sînt înscrise în tabelul 1.

Analizîndu-se rezultatele prezentate, se pot face următoarele observații:

— catalizatorii suportați prezintă valori ale conversiei de etilenă și ale randamentului în butene, superioare celor obținute în reacțiile de dimerizare efectuate în condiții de cataliză omogenă;

— catalizatorii conținînd ca suport diferite tipuri de alumine, se diferențiază ca valori de activitate și selectivitate, datorită texturii diferite a aluminelor, care influențează procesele de transfer de masă;

— valorile de selectivitate se mențin în toate cazurile, în limite apropiate;

Tabelul 1

VARIAȚIA ACTIVITĂȚII ȘI SELECTIVITĂȚII UNOR CATALIZATORI DE TIP COMPLEX $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$/SUPORT

Nr.	Suport	Conversia globală a C_2H_4, %	Randament în C_4H_8, %	Selectivitate, %	$V_{C_4H_8}$ mol C_4H_8 / at g Ni.h
1	Reacție în mediu omogen — solvent, toluen — 20 g complex/ 1. vol. reac.	58,23	54,62	93,8	46,67
2	Al_2O_3 cromatografică Merck Art. 1097 Aluminiuoxid 90 Standardisiert	86,92	79,45	91,4	85,09
3	Al_2O_3—SiO_2 catalizator cracare cu 12% Al_2O_3	81,20	77,30	95,2	82,78
4	Al_2O_3—SiO_2 catalizator cracare cu 24% Al_2O_3	87,82	69,38	84,8	74,30
5	Vycor Glass-Corning No. 7490	73,10	68,42	93,6	73,27
6	Al_2O_3—TA	78,44	66,36	84,6	71,06
7	Al_2O_3 pentru uscarea gazelor	71,16	61,20	86,0	65,54
8	γ-Al_2O_3	70,29	60,80	86,5	65,11

— activitatea superioară a catalizatorilor pe suport se poate atribui măririi gradului de dispersie a componentei complexe catalitic active, cît și proceselor de sorbție specifice catalizei eterogene, care favorizează reținerea moleculei reactante în sfera de coordinație a centrilor cationici tranziționali activi, la nivelul cărora se produce activarea monomeră și creșterea dimeră;

— cele mai bune performanțe catalitice le prezintă catalizatorii depuși pe suport de alumină cromatografică și alumo-silice cu conținut de 12% Al_2O_3.

Pentru a se constata influența regimului de calcinare a suportului, s-a testat activitatea unor sisteme catalitice preparate cu suport de alumină precalcinată la diferite temperaturi. Compoziția catalitică molară $Ni : Al : P = 1 : 9 : 3$ și concentrația de complex total 20 g/100 g catalizator, s-au menținut constante în toate cazurile. S-a operat la 50°C, folosind debite de alimentare cu etilenă de 3,6 l. h^{-1}. Rezultatele acestor reacții sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

ACTIVITATEA ȘI SELECTIVITATEA CATALIZATORULUI COMPLEX $Ni(C_5H_7O_2)_2$—$AlCl(C_2H_5)_2$—$P(C_6H_5)_3$/Al_2O_3—TA CALCINATĂ LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr.	Temperatura de calcinare a Al_2O_3/°C	Conversia globală a C_2H_4, %	Randament în C_4H_8, %	Selectivitate, %	$V_{C_4H_8}$, mol C_4H_8 / at g Ni . h	2—C_4H_8 / 1—C_4H_8
1	400	24,50	18,41	64,6	19,68	0,63
2	600	56,23	37,00	65,8	39,56	0,97
3	800	66,82	52,12	78,0	55,72	2,25
4	900	78,44	66,36	84,6	70,95	3,12
5	1000	80,94	68,80	85,0	73,56	3,32

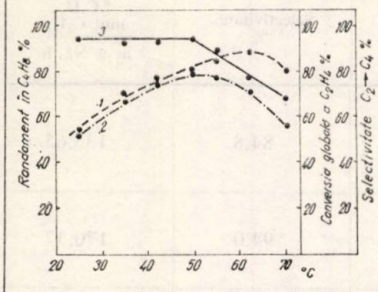


Fig. 1. Variaţia conversiei globale a etilenei (1), randamentului în butene (2) şi selectivităţii (3), funcţie de temperatura de reacţie.

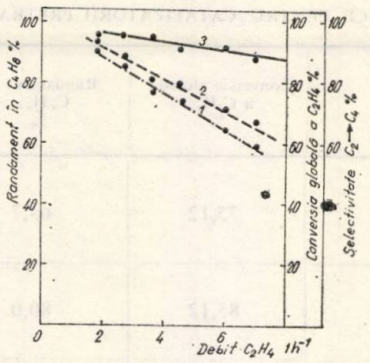


Fig. 2. Variaţia conversiei globale a etilenei (1), randamentului în butene (2) şi selectivităţii (3), funcţie de debitul de alimentare cu etilenă.

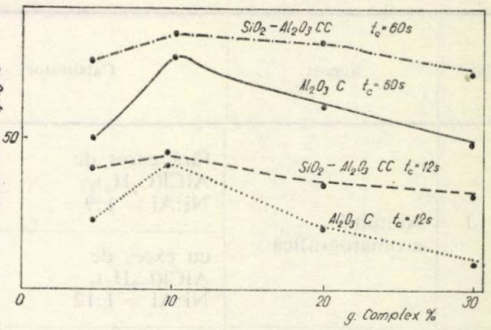


Fig. 3. Variaţia randamentului în butene funcţie de concentraţia complexului catalitic, la valori constante ale timpilor de contact.

Se constată că aluminele pretratate termic la mai puţin de 800°C duc la catalizatori cu performanţe reduse. Aceste alumine conţin centrii superficiali, în special grupe hidroxil, vacanţe anionice şi centrii de aciditate Lewis care, prin interacţiuni de ordinul doi cu complexul catalitic duc la combinaţii cu acţiune dimerizantă redusă. Selectivitatea, ca şi valoarea raportului 2-C_4H_8/1-C_4H_8 sînt mai reduse, ca urmare a efectului catalitic izomerizant şi competitiv al suportului.

În cercetările următoare s-au folosit catalizatori conţinînd ca suport alumină cromatografică (Al_2O_3C) sau alumo-silice cu 12% Al_2O_3 ($Al_2O_3-SiO_2$ CC), calcinate înainte de îmbibarea cu soluţia complexă, la 900°C, timp de 4 ore. Drept componentă activă s-a folosit complex ternar de compoziţie molară Ni : Al : P = 1 : 9 : 3, concentraţiile de complex fiind identice în toate cazurile şi egale cu 20 g/100 g catalizator.

S-a cercetat stabilitatea termică a catalizatorilor suportaţi pe $Al_2O_3-SiO_2$ CC, efectuînd dimerizări în condiţii de folosire a unor debite egale de monomer (3,6 l. h^{-1}). Rezultatele sînt redate în figura 1.

Se constată că activitatea maximă de dimerizare se încadrează într-un domeniu de regim termic de 40—55°C. Temperaturi de reacţie mai mari conduc la scăderi ale randamentului în butene şi ale selectivităţii, atît ca urmare a creşterii frecvenţei proceselor de oligomerizare, cît şi a transformării speciilor complexe catalitic active în compuşi diferiţi ca natură, compoziţie şi proprietăţi de cataliză.

Pentru a se determina stabilitatea în timp a catalizatorului depus pe suport de alumină cromatografică şi alumo-silice cu 12% Al_2O_3 s-au efectuat reacţii de dimerizare a etilenei timp de opt ore la 50°C, folosind debite de etilenă de 3,6 l. h^{-1}. După 12 ore de întrerupere a reacţiei, menţinînd catalizatorul în atmosferă de hidrocarbură şi răcind reactorul la temperatura camerei, s-a constatat, la reluarea reacţiei în aceleaşi condiţii de regim, că atît conversia etilenei, cît şi randamentul în butene variază descrescător în limita a 2—4 procente. Acest fapt indică o stabilitate în timp a catalizatorului suportat, net superioară soluţiilor de complex ternar care suferă alterări şi depun nichel coloidal.

Influenţa debitului de alimentare cu etilenă s-a urmărit pentru reacţii efectuate la 50°C, în care s-au folosit catalizatori de compoziţie molară Ni : Al : P = = 1 : 9 : 3, cu concentraţii de complex 20 g/100 g catalizator şi suport de alumo-silice cu 12% Al_2O_3.

Din datele prezentate în figura 2 se constată că pentru realizarea dimerizării etilenei în mod selectiv, este necesară asigurarea unui anumit timp de contact specific debitelor reduse de monomer.

Folosirea unor debite mari de monomer are ca efect un grad insuficient de transformare a etilenei şi formarea de cantităţi din ce în ce mai mari de oligomeri.

Întrucît suporţii, chiar calcinaţi la 900°C, pot păstra pe suprafaţă grupe hidroxil care, reacţionînd cu complexul catalitic preformat, îl descompun parţial, s-a efectuat tratarea suportului, înainte de îmbibare, cu un exces de monoclorură de dietilaluminiu care să asigure trecerea de la compoziţia molară Ni : Al : P = = 1 : 9 : 3 la compoziţia molară Ni : Al : P = 1 : 12 : 3.

Pretratarea suportului cu monoclorură de dietilaluminiu înainte de îmbibare cu complex catalitic ternar de compoziţie Ni : Al : P = 1 : 9 : 3 şi concentraţie 10 g/100 g catalizator, anulează hidroxilii superficiali sau anionii expuşi ai reţelei oxidice. Rezultatele sînt redate în tabelul 3.

Se constată o activitate catalitică mărită în cazul folosirii excesului de monoclorură de dietilaluminiu, spre deosebire de cazul sistemului catalitic omogen similar, cînd excesul de compus aluminic are un efect negativ [2].

Sporul de selectivitate, ale cărei valori sînt apropiate de compoziţia de echilibru a amestecului de butene izomere, se poate atribui clorurii de dietilaluminiu în mic exces, compus cu caracter de acid Lewis şi acţiune dimerizantă proprie.

În scopul determinării unor parametrii cinetici, care caracterizează reacţia de omodimerizare a etilenei, catalizată coordinativ de sistemele complexe suportate studiate, s-a considerat că activitatea de dimerizare este proprie ionilor de nichel din complexul catalitic. Se poate presupune, în primă aproximaţie, că toţi ionii de nichel sînt activi, ceea ce

Tabelul 3

VARIAȚIA ACTIVITĂȚII CATALITICE PENTRU CATALIZATORII PRETRATAȚI CU $AlCl(C_2H_5)_2$

Nr.	Suport	Catalizator	Conversia globală a C_2H_4, %	Randament în C_4H_8, %	Selectivitate, %	$V_{C_4H_8}$, mol C_4H_8 / at g Ni . h
1	Alumină cromatografică	fără exces de $AlCl(C_2H_5)_2$ Ni:Al = 1:9	75,12	63,7	84,8	135,65
		cu exces de $AlCl(C_2H_5)_2$ Ni:Al = 1:12	85,12	80,0	94,0	170,37
2	Alumosilice cu 12% Al_2O_3	fără exces de $AlCl(C_2H_5)_2$ Ni:Al = 1:9	81,66	75,7	92,7	161,21
		cu exces de $AlCl(C_2H_5)_2$ Ni:Al = 1:12	93,76	88,7	94,6	188,89

Tabelul 4

VITEZA DE REACȚIE CALCULATĂ PRIN DERIVARE GRAFICĂ PENTRU CATALIZATORI CU CONCENTRAȚIA 10% COMPLEX PE SUPORT, LA 50°C. DEBIT DE ETILENĂ 3,6 $l.h^{-1}$

Nr.	Suport	Raport molar Al:Ni	Concentrația Ni atomi gram	V, moli $C_4H_8.h^{-1}$
1	Alumină cromatografică	9	$3,76 \cdot 40^{-4}$	0,0594
2	Alumină cromatografică	12	$3,21 \cdot 10^{-4}$	0,0923
3	Alumo-silice cu 12% Al_2O_3	9	$3,76 \cdot 10^{-4}$	0,0636
4	Alumo-silice cu 12% Al_2O_3	12	$3,21 \cdot 10^{-4}$	0,0672

duce la obținerea unei constante aparente de viteză în care este înglobat factorul preexponențial.

Acesta indică fracțiunea de ioni tranziționali ce prezintă activitate în condițiile date de reacție.

Pe această bază, s-a considerat timpul de contact ca parametru ce caracterizează condițiile de desfășurare a procesului, definindu-l ca timp în care un gram de etilenă se află în contact cu un gram de nichel:

$$t_c(\text{sec}) = \frac{g\,\text{Ni} \times 3600}{g\,C_2H_4}$$

Pentru catalizatorii de compoziție complexă Ni : Al : P = 1 : 9 : 3 și 1 : 12 : 3, s-au trasat curbele de variație a randamentului în butene, funcție de timpul de contact, în condiții diferite de reacție.

Prelucrarea acestor curbe prin derivare grafică a permis delimitarea domeniului cinetic de cel difuzional și calculul vitezei de dimerizare.

Rezultatele experimentale sînt redate în tabelele 4—6.

Tabelul 5

VITEZA DE REACȚIE CALCULATĂ PRIN DERIVARE GRAFICĂ PENTRU CATALIZATORUL DE COMPOZIȚIE MOLARĂ Ni : Al : P = 1 : 9 : 3, SUPORT ALUMO-SILICE CU 12% Al_2O_3, LA 50°C ȘI DIFERITE CONCENTRAȚII DE COMPLEX. DEBIT DE ETILENĂ 3,6 $l.h^{-1}$

Nr.	Concentrație complex pe suport, g%	Concentrație Ni, atomi gram	V, moli $C_4H_8.h^{-1}$
1	5	$1,88 \cdot 10^{-4}$	0,0296
2	10	$3,76 \cdot 10^{-4}$	0,0636
3	20	$7,52 \cdot 10^{-4}$	0,1064

Tabelul 6

VITEZA DE REACȚIE CALCULATĂ PRIN DERIVARE GRAFICĂ PENTRU CATALIZATORUL DE COMPOZIȚIE MOLARĂ Ni : Al : P = 1 : 12 : 3, SUPORT ALUMINĂ CROMATOGRAFICĂ CU CONCENTRAȚIE 10% COMPLEX PE SUPORT ($3,21.10^{-4}$ ATOM.g Ni), LA DIFERITE TEMPERATURI. DEBIT DE ETILENĂ 3,6 $l.h^{-1}$

Nr.	Temperatura, °C	V, moli $C_4H_8.h^{-1}$
1	22	0,0445
2	35	0,0708
3	50	0,0923

Domeniul difuzional nu a putut fi investigat deoarece nici la debite foarte mici de monomer, nu se poate afirma că procesul chimic este cu mult mai rapid decît procesele difuzionale şi în consecinţă, viteza de reacţie nu se stabilizează la o valoare constantă, neinfluenţată de procesul chimic.

Concentraţia optimă de complex catalitic depus pe suport, s-a stabilit pe baza curbelor de variaţie ale randamentului în butene, funcţie de concentraţia de complex catalitic, în condiţiile operării la timp de contact constant (fig. 3).

S-a stabilit că o concentraţie de 10 g complex depus în masa de suport, conferă catalizatorului o activitate optimă.

Din variaţia logaritmică a vitezei de dimerizare funcţie de presiunea parţială a etilenei, pentru reacţii efectuate cu catalizatori conţinînd concentraţii constante de complex activ, operînd, în condiţii de timp de contact constant, cu amestecuri etilenă—azot în diferite proporţii, s-a găsit un ordin de reacţie doi în raport cu etilena. Ordinul de reacţie în raport cu catalizatorul este egal cu unitatea, iar energia aparentă de activare are valoarea 6,49 kcal. mol^{-1}; factorul preexponenţial este egal cu $6{,}10^6$ mol. l. cat. s. K.

În concluzie, depunerea pe alumine sau alumosilice a complexului ternar de $Ni(C_5H_7O_2)_2—AlCl\cdot(C_2H_5)_2—P(C_6H_5)_3$, duce la obţinere aunor catalizatori activi şi selectivi în dimerizarea etilenei, cu stabilitate crescută faţă de soluţiile toluenice ale aceluiaşi complex; catalizatorii suportaţi pot cataliza dimerizarea etilenei la butene cu productivităţi ridicate comparativ cu cataliza coordinativă omogenă indusă de aceleaşi sisteme complexe. Parametrii cinetici ai procesului nu prezintă diferenţe deosebite faţă de cei specifici catalizei omogene, ceea ce reprezintă un argument în favoarea unui mecanism general al actului de cataliză.

Bibliografie

1. NICOLESCU, I. V., ANGELESCU, A., ANGELESCU Em. şi NENCIULESCU, S., Rev. Chim. 30, nr. 5, 1979, p. 411.
2. ANGELESCU, Em., ANGELESCU, A. şi NICOLESCU, I. V., Rev. Chim. 30, nr. 6, 1979, p. 523.
3. FELDBLIUM, V. S., Proceedings of the IV Int. Congress of Catalysis Moscow 1968, p. 222
4. Phillips Petroleum Co. Brevet S.U.A. Publ. Pat. Appl. B-428.103, 1976; C. A.: 84, 1976, 150171 e.
5. SHMIDT, F. K., TKACH, V. S. şi SERGHEEVA, T. N., Neftekhimia 15, 5, 1975, p. 703.
6. * * * — Ger. East. 112.973, 1975; C. A. 84: 1976, 121088 c.
7. TKACH, V. S, SHMIDT, F. K. şi SERGHEEVA, T. N. Kinetika i Kataliz 17, 1, 1976, p. 242.
8. TAKAHASHI NABUO, OKURA ICHIRO şi KEII TAMINAGA J.. Mol. Catal. 3, 4, 1978, p. 277.

Intrat în redacţie; 23 XII 1980

* * *

brevete

COMPOZIŢIE PE BAZĂ DE CAUCIUC UTILIZABILĂ LA FABRICAREA ARTICOLELOR TEHNICE PENTRU INDUSTRIA ALIMENTARĂ

BREVET R.S.R. nr. 71710

Prezenta invenţie se referă la o compoziţie pe bază de cauciuc cu duritate ridicată, utilizabilă în industria alimentară, la confecţionarea articolelor tehnice care vin în contact cu produse lactate şi apă potabilă.

Compoziţia este constituită din următorii componenţi, luaţi în părţi greutate: 100 elastomer clorbutilic, 0,5 — 1 acid stearic, 130 — 150 caolină, 5 — 8 parafină, 8 — 10 oxid de zinc şi 4 — 5 acid calicilic.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se utilizează materii prime accesibile;

— articolele finite obţinute, în contact ca produse lactate sau cu apă potabilă nu cedează acestora substanţe toxice organismului uman;

— se pretează la fabricarea unor articole tehnice de etanşare a recipienţilor rezervoarelor, furtunurilor etc.

Dosar nr.: 91332
Data înregistrării: 11.08.1977
Data publicării: 15.08.1980
Int. Cl.[2]: C 08 L 15/02
Titular: Întreprinderea de articole tehnice din cauciuc, Jilava Bucureşti.

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNOR RĂŞINI POLIAMINOAMINICE CU COMPORTARE REOLOGICĂ ÎMBUNĂTĂŢITĂ

BREVET R.S.R. nr. 71121

Invenţia se referă la obţinerea unor răşini poliaminoamidice, care se folosesc la fabricarea grundurilor, vopselelor şi emailurilor epoxi-poliamidice, rezultînd produse care nu mai prezintă fenomenul de tixotropie la temperaturi scăzute.

Se aduc în reacţie acizi dimeri, proveniţi din acizi monocarboxilici nesaturaţi cu 18 atomi de carbon, împreună cu o poliamidă alifatică, aleasă dintre dietilentriamină, trietilentetramină, tetraetilenpentamină, sau amestecuri ale acestora, în raport molar 1:1. Reacţia se produce în prezenţa unui limitator de catenă, ca oleină sau acizi graşi de tall, în procent de 5 — 15% greutate faţă de acizii dimeri, precum şi în prezenţă de formaldehidă sub formă de soluţii apoase sau alcoolice, în proporţie de 0,5 — 1,5% greutate faţă de acizii dimeri, la temperatura de 210 — 250°C.

Invenţia prezintă avantajul obţinerii unor răşini poliamidice pentru grunduri, vopsele şi emailuri epoxi-poliamidice, care nu prezintă fenomenul de tixotropie la temperaturi de pînă la —40°C.

Dosar nr.: 90735
Data înregistrării: 17.06.1977
Data publicării: 16.08.1980
Int. Cl.[2]: C 08 G 69/04
Întreprinderea de lacuri şi vopsele „Policolor", Bucureşti

ION ILIUȚĂ
MIHAELA TICĂ MATEESCU
LAMBRACHE PAPAHAGI
MARIN BULEARCĂ

Oxidarea alchilcicloalcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular în prezența unor catalizatori metalici pseudoomogeni

C.Z. 542.943.7: 547.592/.595

S-a studiat influența naftenaților de Ca, Mn, Co asupra oxidării alchilcicloalcanilor în fază lichidă cu oxigen molecular și influența acestor catalizatori pseudoomogeni asupra inițierii reacției, acumulării de peroxizi și acizi în funcție de timp. De asemenea s-a realizat cromatografierea acizilor obținuți în urma oxidării, pentru a trage concluzii asupra naturii acizilor formați.

The influence of Ca, Mn, Co naphthenates on alkylcycloalkene oxidation in liquid phase with molecular oxygen and the influence of such pseudo-homogeneous catalysts on the initiation of the reaction and the accumulation of peroxides and acids depending on time, were studied. The acids obtained following the oxidation were chromatographically determined in order to draw conclusions on their nature.

Изучено влияние нафтенатов Ca, Mn, Co на окисление алкилциклоалкалнов в жидкой фазе молекулярным кислородом, в частности влияние этих псевдогомогенных катализаторов на инициирование реакции, накопление перекисей и кислот в зависимости от времени. Проведено также хроматографирование полученных при окислении кислот, для того чтобы установить природу этих кислот.

Acizii alifatici superiori obținuți prin oxidarea parafinelor au multiple utilizări în industrie. Pentru diversificarea gamei de acizi carboxilici pot fi supuși oxidării și alchilcicloalcani, care se află în compoziția multor țițeiuri în proporții care pot atinge valori de pînă la 50%.

Oxidarea în fază lichidă a alchilcicloalcanilor se realizează din punct de vedere catalitic în condiții asemănătoare cu oxidarea *n*-alcanilor (cataliză pseudoomogenă, utilizînd săruri ale acizilor grași sau naftenici ale diferitelor metale) [1—7].

Lucrîndu-se în prezența stearaților de Li, K, Ca și Ba se constată că aceștia asigură funcții catalitice în procesul oxidării metilciclohexanului în fază lichidă [8]. Randamentul maxim al hidroperoxizilor crește odată cu mărirea conținutului de catalizator în masa de reacție. Procesul de formare a radicalilor în perioada inițială oxidării are loc după o reacție de ordinul I față de catalizator și este condiționată de grupa polară a sării. Stearații metalelor alcaline, în special stearatul de Li, sînt catalizatori eficienți pentru obținerea metilciclohexilhidroperoxizilor, iar stearații metalelor alcalino-pămîntoase dirijează reacția în direcția formării produșilor cu păstrarea inelului ciclohexanic.

Conținutul în alcooli, cetone și acizi în oxidat în momentul atingerii concentrației maxime a hidroperoxizilor, are valoarea constantă și nu depinde de cantitatea de stearați ai metalelor alcaline.

Dr. ing. ION ILIUȚĂ, dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI și subing. MARIN BULEARCĂ, Institutul politehnic, București, Facultatea tehnologie chimică.
Ing. MIHAELA TICĂ MATEESCU, Întreprinderea „COLOROM" Codlea.

Pentru a stabili influența catalizatorilor asupra descompunerii hidroperoxizilor formați, s-a studiat disocierea metilciclohexil hidroperoxizilor în mediu de metilciclohexan, la presiunea de 10 at în prezența stearaților de Li, K, Cs [9]. Stearații metalelor alcaline formează cu metilciclohexilhidroperoxizii combinații complexe. Hidroperoxidul legat complex se disociază de 10 ori mai repede în comparație cu hidroperoxidul liber. Viteza de disociere a complexului crește odată cu raza atomică a metalului, adică Li, Na, Cs.

Sărurile metalelor cu valență constantă are o influență esențială asupra reacției de oxidare a metilciclohexanului. Modificarea cantității și naturii catalizatorului duce la modificarea rapoartelor în care se află produsele de reacție, influențînd, de asemenea, și cinetica procesului.

Oxidatele au fost analizate chimic determinîndu-se combinațiile peroxidice, acizii și esterii [10].

În cazul oxidării în prezența sărurilor de metale cu valență variabilă sursa principală de radicali o reprezintă interacțiunea cu catalizatorul [11]. La utilizarea stearatului de cupru formarea radicalilor are loc după o reacție de ordinul I față de St_2Cu. Formarea radicalilor precede formarea complexului $CuSt_2 \cdot 2ROOH$, ceea ce s-a dovedit prin determinarea constantei de echilibru a formării complexului și a constantei vitezei de disociere a acestuia în radicali liberi [12]. Au fost utilizate și amestecuri de săruri: naftenat de Mn și Ca [13]. Se constată că naftenatul de Ca catalizează descompunerea hidroperoxidului

cu formare de alcooli care mai departe se oxidează la compuşi carbonilici. În cazul lucrărilor menţionate mai sus s-au utilizat drept materii prime substanţe pure [14—18].

Partea experimentală

În lucrarea de faţă s-a studiat influenţa naftenaţilor de Mn, Co şi Ca asupra procesului de oxidare a dodecilciclohexanului cu oxigen molecular, urmărindu-se viteza procesului prin variaţia indicelui de aciditate şi a indicelui de peroxid în masa de reacţie, precum şi natura acizilor formaţi.

Substanţe utilizate. Aparatură

Materia primă utilizată dodecilciclohexanul s-a obţinut prin hidrogenarea dodecilbenzenului la presiunea de 60 at şi temperatura de 180°C în prezenţă de Ni-Raney.

Analiza cromatografică a dodecilbenzenului a semnalat existenţa a trei componenţi: dodecilbenzenul (90%), decilbenzenul (6%) şi respectiv tetradecilbenzenul (4%), produse ce însoţesc în mod obişnuit dodecilbenzenul. Prin hidrogenarea amestecului sus menţionat rezultă alchilcicloalcanii corespunzători. Cromatograma acestui amestec indică următoarele proporţii: decilciclohexan (6%), dodecilciclohexan (90%) şi tetradecilciclohexan (4%).

Oxidarea s-a realizat într-un reactor de sticlă încălzit electric şi termoreglat la temperatura de 130°C, în care s-au introdus 120 g de hidrocarbură. Printr-o frită (G_3) poroasă se barbotează 6 l oxigen pe oră. Catalizatorul se utilizează în concentraţia de 1% (un mol catalizator la 100 moli de hidrocarbură).

Prepararea catalizatorilor

S-au utilizat drept catalizatori sărurile de Mn, Co şi Ca ale acizilor naftenici. Acizii naftenici utilizaţi (de provenienţă indigenă) cu următoarele caracteristici:

- masă moleculară medie, 230;
- indice aciditate, 243 mg KOH/g
- conţinut de nesaponificabile, 3%
- culoare, galben-clar
- d_4^{20}, 0,970 g/cm³

Naftenaţii utilizaţi s-au preparat printr-o reacţie de dublu schimb între un naftenat solubil în apă (naftenat de sodiu) şi o sare a metalului al cărui naftenat vrem să-l preparăm. De exemplu în cazul unui metal bivalent reacţia este următoarea:

$$2\ RCOON + Me^{2+} \rightarrow (RCOO)_2Me + 2Na^+$$

Naftenaţii metalelor utilizate sînt insolubili în apă şi solubili la cald în hidrocarburile utilizate la oxidare.

Analize

Masei de reacţie i se determină în timpul oxidării la intervale de 15 min în prima oră şi de 30 min în continuare indicele de aciditate şi indicele de peroxid. Oxidările s-au condus pînă la atingerea unui indice de aciditate de 40 mg KOH/g.

În vederea separării acizilor din masa de reacţie, prelucrarea acesteia s-a făcut prin extracţie. Acizii separaţi au fost cromatografiaţi ca atare.

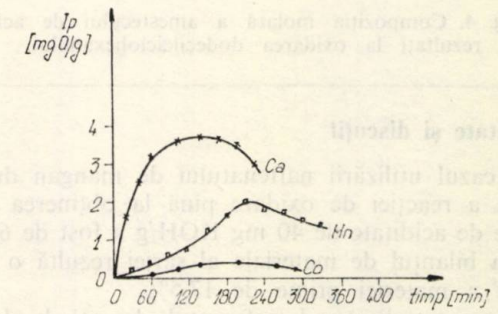


Fig. 1. Variaţia indicelui de peroxid funcţie de natura catalizatorului

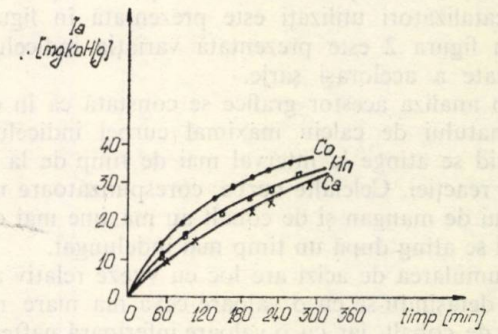


Fig. 2. Variaţia indicelui de aciditate funcţie de natura catalizatorului.

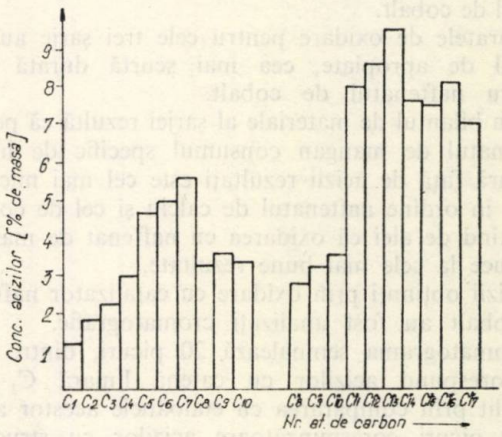


Fig. 3. Compoziţia de masă a amestecului de acizi rezultaţi la oxidarea dodecilciclohexanului.

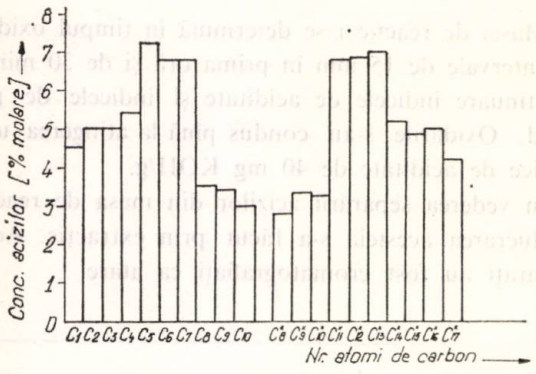


Fig. 4. Compoziția molară a amestecului de acizi rezultați la oxidarea dodecilciclohexanului.

Rezultate și discuții

În cazul utilizării naftenatului de mangan durata totală a reacției de oxidare pînă la obținerea unui indice de aciditate de 40 mg KOH/g a fost de 6 ore.

Din bilanțul de materiale al șarjei rezultă o conversie a materiei prime de 17,5%.

Pentru catalizatorul naftenatul de cobalt durata de oxidare a fost 5,5 h, iar conversia este de 14%.

Pentru naftenatul de calciu durata totală a reacției a fost de 6 h și conversia a atins valoarea de 25%.

Variația în timp a indicelui de peroxid pentru cei trei catalizatori utilizați este prezentată în figura 1 iar în figura 2 este prezentată variația indicelui de aciditate a aceloraşi şarje.

Din analiza acestor grafice se constată că în cazul naftenatului de calciu maximal curbei indicelui de peroxid se atinge la interval mai de timp de la începutul reacției. Celelalte curbe, corespunzătoare naftenatului de mangan şi de cobalt au maxime mai coborîte şi se ating după un timp mai îndelungat.

Acumularea de acizi are loc cu viteze relativ apropiate detaşîndu-se cu o valoare ceva ma mare naftenatul de cobalt, iar cu o valoare inferioară naftenatul de calciu.

Referitor la conversia materiei prime se constată că valoarea cea mai mare se obține în cazul naftenatului de calciu, urmată de naftenatul de mangan şi de cel de cobalt.

Duratele de oxidare pentru cele trei şarje au fost destul de apropiate, cea mai scurtă durată fiind pentru naftenatul de cobalt.

Din bilanțul de materiale al şarjei rezultă că pentru naftenatul de mangan consumul specific de hidrocarbură față de acizii rezultați este cel mai mic, urmînd în ordine naftenatul de calciu şi cel de cobalt; rezultînd de aici că oxidarea cu naftenat de mangan conduce la cele mai bune rezultate.

Acizii obținuți prin oxidare cu catalizator naftenat de cobalt au fost analizați cromatografic.

Cromatograma semnalează 20 picuri, dintre care 10 corespund acizilor cu catenă liniară C_1-C_{10} (stabilit prin compararea cu etaloanele acestor acizi) şi 10 picuri corespunzătoare acizilor cu structură ciclică $C_8^*-C_{17}$. Din această serie de acizi a fost identificat primul termen, acidul ciclohexanacetic, ceilalți fiind omologii superiori ai acestuia.

Obținerea acizilor cu structură liniară corespunde posibilităților teoretice de rupere a catenei laterale a dodecilciclohexanului pornind de la ipoteza că un mol de dodecilciclohexan generează prin oxidare doi moli de acizi, unul liniar, celălalt cu structură ciclică. În acest mod se obțin 10 perechi de acizi. Compoziția de masă a amestecului de acizi rezultați la oxidare determinată cromatografic este prezentată în figura 3.

Transformînd procentele de masă în procente molare, pentru a putea interpreta mai bine rezultatele se obține graficul din figura 4.

În acest grafic s-au asociat acizii pereche în aşa fel ca suma atomilor de carbon să fie 18. Se constată astfel că procentele molare ale perechilor de acizi sînt în aproape toate cazurile destul de apropiate, ceea ce confirmă ipoteza ruperii catenei laterale cu formarea a doi moli de acizi. Micile neconcordanțe ce apar pot fi atribuite erorilor experimentale şi / sau faptului că dintr-un mol de hidrocarbură se obțin mai mult de doi acizi. Referitor la locul de rupere al catenei laterale se constată că ruperea are loc la toți atomii de carbon cu preponderență mai mare spre mijlocul catenei.

Concluzii

1. S-a studiat oxidarea în fază lichidă cu oxigen molecular a dodecilciclohexanului utilizînd drept catalizatori naftenat de cobalt, calciu, mangan.

2. S-a studiat influența catalizatorilor asupra acumulării de peroxizi şi acizi în masa de reacție.

3. S-au analizat cromatografic acizii rezultați, stabilindu-se o corelație între acizii rezultați confirmînd ipoteza propusă privind ruperea moleculei de hidrocarbură.

Bibliografie

1. * * * Brevet S.U.A. nr. 3.957.876., 1976
2. SZYMANSKA, T., Pr. Nauk. Inst. Chem. Neorg. Metal. Wroclaw, **28**, 1976, p. 209—18, în: C. A. 85, oct. 1976, 99779 a.
3. LEVINA, O. V., KURKIN, G., Tr. Gas. Nauchno-Issled. Proiectn. Inst. Azotn. Prom. Prod. Org. Sint. **27**, 1974, p. 28, în: C. A. 85, sept. 1976, 93918 y.
4. HENDRY, D., GOULD, C., J. Org. Chem., **41**, 1976, p. 1—10.
5. RUDAKOV, E., ZAMAŞNIKOV, V., Dokl. Akad. Nauk Ukr. S.S.R, ser. *B* nr. 4, 1976 335—8, în: C. A. **85**, iulie 1976 20384 u.
6. SMIRNOV, P. A., SYROEZKO A. M., Issled. Obl. Khim. Tekhnol. Prod. Pererab. nr. 1, 1974, p. 64—8, în: C. A. **85**, aug. 1976, 62711 w.
7. SMIRNOV, P. A., SYROEZKO, A. M., Zh. Prikl. Him., **49**, nr. 3, 1976, p. 584—8.
8. SMIRNOV, P. A., SYROEZKO, A. M., J. Prikl. Him., **48**, nr. 12, 1975, p. 2719—22.
9. SMIRNOV, P. A., SYROEZKO, A. M., Neftehimia, nr. 6, 1973, p, 1314—17.
10. SMIRNOV, P. A., SYROEZKO, A. M., Neftehimia, nr. 2, 1973, p. 209—14.
11. MAIZUS, K., SKIBIDA, I., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R, **164**, nr. 2, 1965, p. 374—9.
12. BALKOV, B., SKIBIDA, I., J. Prikl. Him., **68**, nr. 13, 1976, p. 1310—3.
13. TÎSKOVSKII, V., FREIDIM, B., Neftehimia, **8**, 1973, p. 2390—2.
14. HUBERT, A., TEYSSIE, P., J. Chem. Soc. Perkin Trans **2**, nr. 12, 1976, p. 1285—8 în: C. A. **86**, mart. 1977, 71962 b.
15. * * * Brevet R. F. Germania nr. 2.652.691., 1977.
16. KOSHEL, G. N., FARBEROV, M. I., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **222**, 1975, p. 360—3.
17. DANLLS, D., Org. Magn. Reson **6**, nr. 12, 1974, p. 612—21, în: C. A. **83**, aug. 1975, 42482 c.
18. * * * Brevet U.R.S.S, nr. 511.314., 1976.

Intrat în redacție: 16. III. 1980

* * *

LIVIU ONICIU
LIVIU-DOREL BOBOŞ
CSABA BOLLA
GEORGETA ŢARĂLUNGĂ
FLORIN POPESCU

Obţinerea electrolitului ceramic din acumulatoarele sodiu—sulf

C.Z. 621.355.9

Lucrarea continuă descrierea acumulatorului sodiu-sulf. Sînt prezentate fazele de obţinere a beta-aluminei, sinteza pulberii, formarea şi sinterizarea tuburilor de electrolit.

The paper describes the technology of the beta-alumina electrolyte, one of the components of the Na-S battery. It deals with the obtaining of the material, the geometrical forming and the sintering of the ceramic electrolyte tubes.

В статье описывается технология получения β-Al_2O_3—*электролит для* Na—S *батарей. Излагается способ получения, геометрическое структурирование и спекание электролитных керамических труб.*

Cercetările asupra unor surse electrochimice de mare densitate de energie şi putere s-au soldat cu elaborarea unor noi sisteme regenerabile, dintre care caracteristici foarte promiţătoare prezintă acumulatoarele sodiu-sulf. Întrucît principiul de funcţionare a acumulatoarelor sodiu-sulf a fost descris anterior [1], acest articol se ocupă de tehnologia de obţinere a electrolitului solid format din beta-alumină. Corpurile ceramice din beta-alumină se elaborează în următoarele faze:

1) obţinerea pulberii de beta-alumină prin reacţie chimică la temperatură înaltă;
2) formarea corpurilor de electrolit solid;
3) sinterizarea acestor corpuri.

1. Obţinerea pulberii de beta-alumină

Oxidul de sodiu şi de aluminiu formează mai mulţi compuşi nestoechiometrici, dintre care beta-alumina ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$) şi beta-secund-alumina ($Na_2O \cdot 5Al_2O_3$) prezintă conductivitate ionică, prin intermediul ionilor de sodiu [1].

Metodele de obţinere a beta-aluminei se pot clasifica astfel:

— reacţia unor compuşi de aluminiu şi sodiu [2—7];

— descompunerea termică a unor săruri de aluminiu şi sodiu [8—11];

— reacţia compuşilor de aluminiu şi sodiu în prezenţa ionului de fluorură [12—16].

O variantă a ultimei metode a fost aplicată de autori pentru obţinerea, pe o cale originală, brevetată [18], a pulberii de beta-alumină. Se menţionează că un studiu efectuat asupra sistemului Al_2O_3—NaF a arătat că beta-alumina se formează printr-o reacţie exotermă în intervalul de temperatură de 730—840°C, raportul optim dintre oxidul de aluminiu şi fluorura de sodiu fiind de 86,7% Al_2O_3 : 13,3%NaF [7].

Pentru obţinerea pulberii de beta-alumină s-a folosit oxid de aluminiu şi fluorură de sodiu în raportul 4 : 1; excesul de fluorură de sodiu este impus de volatilitatea compusului. Reacţia a fost completă după o încălzire de 2 ore la o temperatură cuprinsă în intervalul de 1100—1250°C. Excesul de fluorură de sodiu şi hexafluoroaluminatul, Na_3AlF_6, s-au îndepărtat prin spălare cu apă. Produsul astfel obţinut, caracterizat prin difractometrie cu raze X, prezintă numai liniile caracteristice beta-aluminei, conţinutul de sodiu este între 6,4 şi 7,8% şi se încadrează în domeniul caracteristic al beta-aluminei.

2. Formarea corpurilor de electrolit solid

Procedeul de formare a corpurilor de electrolit solid din pulberea de beta-alumină este hotărîtor pentru conductivitatea ionică a electrolitului, care depinde în mare măsură de structura microcristalină şi de densitate. Ca electrolit se pot utiliza corpuri care au o densitate de cel puţin 92% (3,00 g/cm³) din densitatea teoretică [19].

Densitatea corpurilor de beta-alumină depinde în mare măsură de dimensiunea particulelor utilizate la formarea corpurilor ceramice de electrolit solid. În figura 1 se prezintă variaţia densităţii electrolitului solid în funcţie de timpul de măcinare, la două valori ale temperaturii: 1780 şi 1830°C.

Indiferent de metoda utilizată pentru formarea electrolitului solid, dimensiunea particulelor trebuie să fie de aproximativ 1 μm; dacă se utilizează particule cu dimensiuni mai mari, se obţin corpuri insuficient compactizate. Apoi, la sinterizarea corpurilor cu particule mai mari (circa 10 μm), se formează

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeş Bolyai" — Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologie chimică.
Chim. LIVIU-DOREL BOBOŞ, chim. CSABA BOLLA şi chim. GEORGETA ŢARĂLUNGĂ, Institutul de energetică chimică şi biochimică, colectiv Universitatea „Babeş Bolyai" — Cluj-Napoca.
Fiz. FLORIN POPESCU, Institutul de reactori nucleari energetici — Piteşti.

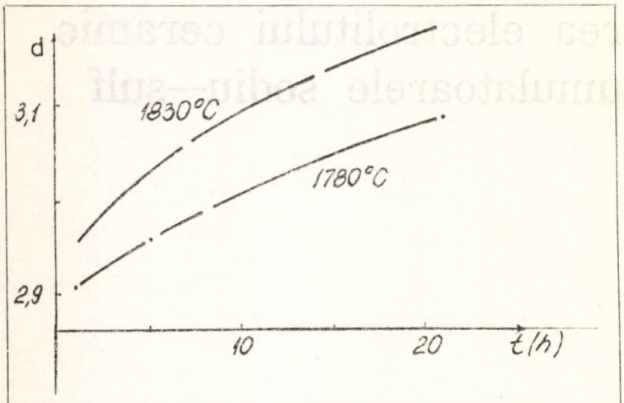


Fig. 1. Dependența densității electrolitului ceramic de beta-alumină în funcție de timpul și temperatura de sinterizare.

cristale mari (circa 100 μm) între care, ulterior, se produc fisuri [20].

În literatură sînt descrise următoarele metode de formare a corpurilor de electrolit solid:

— preformarea mecanică din alfa-alumină, urmată de o difuziune ulterioară a ionilor de sodiu [7, 21, 22];
— formarea mecanică prin presare [23—27];
— extrudare [28—30];
— pulverizare prin plasmă [5, 31];
— electroforeză.

Metoda electroforetică a fost descrisă pentru prima dată de Fally ș. a. [5, 19] și a condus la o prelungire a vieții corpurilor de electrolit cu un ordin de mărime [32]. Cercetările ulterioare ale lui Powers [33—38] și ale lui Kenedy și Foissy [39—40] au elucidat mecanismul electroforezei, metoda devenind cea mai frecvent utilizată. Depunerea electroforetică se compune din două faze:

— prepararea solului de beta-alumină;
— electroforeza propriu-zisă.

Faza întîi este mai dificilă, și studiile întreprinse au demonstrat că este necesară obținerea unui sol stabil, care nu se coagulează, prin încărcarea particulelor după următorul mecanism probabil [33]:

$$Na_2O \cdot 11Al_2O_3 \rightarrow NaO \cdot 11Al_2O_3^- + Na^+$$

Mecanismul cunoaște o confirmare prin faptul că depunerile au loc la anod. Există cazuri de depuneri „inverse" [5, 33], care se datoresc unei încărcări pozitive a particulelor, probabil, după următorul mecanism [33]:

$$Na_2O \cdot 11Al_2O_3 + HA \rightarrow HNa_2O \cdot 11Al_2O_3^+ + A^-,$$

unde HA este un generator de protoni.

Încărcarea particulelor se produce în timpul unei măcinări îndelungate (8—12 h) a suspensiei de beta-alumină în solvenți organici având constanta dielectrică, în general, cuprinsă între 12 și 24. De aceea, obținerea de soluri de beta-alumină nu a reușit în benzen ($D = 2,3$) sau în cloroform ($D = 4,1$). S-a demonstrat, însă, că nici valori prea ridicate ($D > 24$) nu sînt favorabile, deoarece ele cauzează încălzirea solului în timpul depunerii, împiedicînd electroforeza particulelor. De aceea, nu s-au obținut depuneri din soluri de beta-alumină în alcool metilic ($D = 35,4$) și nitrobenzen ($D = 36,4$) [33]. Utilizînd amestecuri de doi solvenți, dintre care unul are constantă dielectrică mică, iar celălalt valoare mare, astfel încît constanta dielectrică rezultantă să fie cuprinsă între 12 și 24, depunerea electroforetică a fost posibilă; un exemplu tipic este amestecul folosit de Fally ș. a. [5], alcătuit din cloroform ($D = 4,1$) și nitrometan ($D = 39,4$). Solvenții cel mai des utilizați sînt alcoolul *n*-amilic ($D = 13,9$), diclormetanul (cu toate că are $D = 9,2$) și amestecul cloroform-nitrometan. Pentru facilitarea încărcării se folosesc activatori, cum ar fi acidul benzoic [5] sau acidul tricloracetic [39]. Cercetările efectuate duc la concluzia că urmele de apă determină coagularea solului prin anihilarea încărcării electrice a particulelor de beta-alumină [33, 39].

Electroforeza se produce în cîmpuri de 280—1400 V/cm [33], compactitatea corpurilor depinzînd de intensitatea cîmpului electric.

Procedeul folosit de autori pentru formarea corpurilor de electrolit solid este o metodă electroforetică. Reducerea granulației pulberii de beta-alumină s-a realizat prin măcinare, timp de două săptămîni, într-o moară planetară, folosind agenți de măcinare din sintercorund 99+. Granulația s-a controlat prin microscopie optică, iar separarea fracțiunii dorite

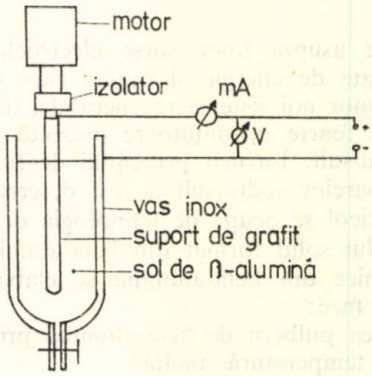


Fig. 2. Schema montajului folosit la depunerea electroforetică a beta-aluminei.

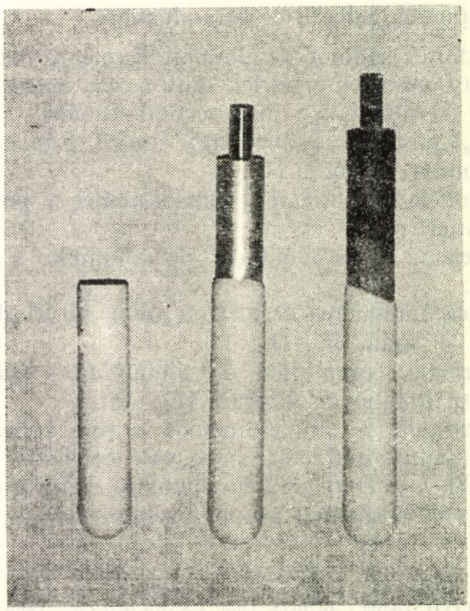


Fig. 3. Corpurile ceramice obținute pe anod de oțel inox și grafit.

s-a realizat prin sedimentare centrifugală. Formarea solului s-a realizat prin măcinare, în moara cu bile, timp de 12—24 h, în diclormetan, în prezență de acid tricloracetic și un ingredient; s-a observat că în absența ingredientului depunerile prezintă fisuri.

Montajul electric este prezentat în figura 2; electrozii utilizați au fost confecționați din grafit și oțel inoxidabil, iar intensitatea cîmpului electric s-a situat în intervalul cuprins între 350 și 500 V/cm. În figura 3 se prezintă fotografia unor depozite de beta-alumină pe electrozi de grafit și oțel inox; se poate observa că depunerile sînt uniforme și nu prezintă fisuri.

3. Sinterizarea corpurilor de beta-alumină

Corpurile formate din beta-alumină se consolidează printr-un tratament termic la o temperatură de cel puțin 1600°C; proprietățile fizico-structurale și electrochimice depind în mod hotărîtor de tratamentul de sinterizare. În timpul sinterizării se produce o creștere a granulației particulelor de beta-alumină, care reduce mult rezistența mecanică a corpului de electrolit solid. Atmosfera preferată este cea oxidantă, deoarece prin prezența oxigenului este retrogradată disocierea beta-aluminei. Atingerea temperaturii de sinterizare se poate realiza fie prin preîncălzirea cuptorului la temperatura dorită, fie prin încălzirea simultană a corpului și a cuptorului.

Datele din literatură privind sinterizarea corpurilor de beta-alumină sînt contradictorii, dar evident este faptul că temperatura minimă este de 1600°C.

În urma cercetărilor efectuate, se recomandă un tratament termic asemănător cu cel descris de May și Tan [41], constînd dintr-o sinterizare rapidă de circa 30 min, la o temperatură cuprinsă în intervalul 1 585—1 825°C.

4. Concluzii

Cercetările efectuate pînă în prezent arată că procedeul de obținere a electrolitului solid pe cale electroforetică, urmat de sinterizarea rapidă, este convenabil, obținîndu-se corpuri de beta-alumină cu proprietăți fizico-structurale corespunzătoare.

Bibliografie

1. ONICIU, L., CSONKA-HORVAI, J., BOBOȘ, L. D. și BOLLA, CS. Rev. Chim., **27**, nr. 8, 1976, p. 673.
2. KUMMER, J. T. și WEBER, N. Brevet S.U.A. 3413150, 1968, C.A., **70**, 1969, p. 63534.
3. BUKUN, N. G., UKSHE, E. A., LIDORENKO, N. S. și LANIN, A. A. Brevet U.R.S.S. 366517, 1973, C. A. **78**, 167856, 1973.
4. KATO, S. și YAMAGUCHI, T. J. Japan Ceram. Assoc., **51**, 1943, p. 543, C.A., **45**, 7755, 1951.
5. LAZENNEC, Y. și FALLY, J. Brevet francez 2092845, 1972, C.A. 77, 108808, 1972.
6. CHIKU, T., NINOMIYA, K., YOSHIDA, T., KOGISO, T., HAYASHI, H., METSUI, N. și BANUO, K. Brevet japonez, 74127193, 1974, C.A., **84**, 153080, 1976.
7. CHIKU, T., HAYASHI, H. și NINOMIYA, K. Brevet englez 1320851, 1973, C.A., **79**, 138309, 1973.
8. THERY, J. și BRIANCON, D. Compt. Rend., **254**, 1962, p. 2782.
9. KUMMER, J. T. Progr. Solid State Chem., 7, 1972, p. 741.
10. GALLI, R. și GARBASSI, F. Chim. Ind. (Milano), 55, 1973, p. 522.
11. PEARLMAN, D. Brevet R.F.G. 2618957, 1976, C.A. **87**, 55768, 1977.
12. FRANCIS, T. L. și MACZURA, G. Brevet R.F.G. 2055204, 1971, C.A. **75**, 78701, 1971.
13. * * * Brevet olandez 7510845, 1976, C.A. **86**, 57973, 1977.
14. HÖBNER, K. H. Neues. Jahrb. Mineral. Monatsh., 1969, p. 45.
15. PAVLIKOV, V. N., ARTEMOV, V. A. și TRESVYATSKII, S. G. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Mater., **10**, 1974, p. 1673.
16. PIVNIK, E. A., LANIN, A. A., KOPOSOVA, Z. L., EFIMOVSKAYA, T. V., UKSHE, E. A. și BUKUN, N. G. Brevet U.R.S.S. 490212, 1975, C.A. **84**, 47152, 1976.
17. TAKAHASHI, T. și KUWABARA, K. Yogyo Kyokai Shi, **85**, 277, 1977, C.A. **87**, 138571, 1977.
18. ONICIU, L., CSONKA-HORVAI, J., BOBOȘ, L. D. și BOLLA, CS. Brevet românesc, 67244, 1978.
19. FALLY, J., LASNE, C., LAZENNEC, Y., LECARS, Y. și MARGOTIN, P. J. Electrochem. Soc., 120, 1973, p. 1296.
20. DEJONGHE, L. C. și HSIEH, M. Y. Proc. Symp. Worckshop Adv. Battery Res. Des., B/13, 1976.
21. CHIKU, T., NINOMIYA, K. și HAYASHI, H. Brevet japonez 7500435, 1975, C.A. **83**, 63428, 1975.
22. SAGAIKE, S., MATSUSHITA, T., HASEGAWA, S. și SAITO, T. Brevet japonez 7430248, 1974, C.A. **82**, 115408, 1975.
23. MATSUO, J. și SOBUE, K. Brevet japonez 7613812, 1976, C.A. **84**, 168672, 1976.
24. MATSUO, Y. și SOBUE, K. Brevet japonez 7613813, 1976, C.A. **84**, 184134, 1976.
25. DEJONGHE, L. C. și CHANDAN, H. Brevet S.U.A. 3959022, 1976.
26. KENNEDY, J. H., și SAMELLS, A. F. J. Electrochem. Soc., **119**, 1972, p. 1609.
27. INAMORI, K., HAMANO, Y. și NISHIGAKI, S. Brevet japonez 7499703, 1974, C.A., **83**, 83962, 1975.
28. BUCHLER, D., VOINOV, M. și TANNENBERG, H. Brevet R.F.G. 231830, 1974, C.A., **81**, 108456, 1974.
29. CHARLES, R. J., MITOFF, S. P. și MORRIS, W. G. Brevet S.U.A. 3607435, 1971, C.A., **75**, 136554, 1971.
30. IMAI, S., WATANABE, R. și OGAWAY Brevet japonez 7331731, 1973, C.A., **80**, 86835, 1974.
31. MARKIN, T. L., BONES, R. J. și WASSELL, L. I., WOODHEAT, J. L. Brevet englez 1386244, C.A., **84**, 33313, 1976.
32. LAZENNEC, Y., LASNE, C., MARGOTIN, P. și FALLY, J. J. Electrochem. Soc. **122**, 1975, p. 734.
33. POWERS, R. W. J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 490.
34. POWERS, R. W. și GIDDING, R. A. Brevet S.U.A. 3881661, 1975, C.A. **83**, 50032, 1975.
35. POWERS, R. W. și OWENS, R. S. Brevet S.U.A. 3896018, 1975, C.A. **83**, 197291, 1975.
36. POWERS, R. W. Brevet S.U.A. 3900381, 1975, C.A., **83**, 209011, 1975
37. POWERS, R. W. Brevet S.U.A. 3972480, 1976, C.A., **86**, 93057, 1977.
38. POWERS, R. W., MITOFF, S. P. și SZYMLAK, E. Brevet S.U.A. 3979554, 1976, C.A., **86**, 19514, 1977.
39. KENNEDY, J. H. și FOISSY, A. J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 482.
40. KENNEDY, J. H. și FOISSY, A. J. Am. Ceram. Soc., **60**, 1977, p. 33.
41. MAY, G. J. și TAN, R. S. Electrochem. Acta, **24**, 1979, p. 755.

Intrat în redacție: 12.II.1980

* * *

brevet

PROCEDEU DE OBȚINERE A COLORANTULUI 1-AMINO-4-(2, 4, 6-TRIMETIL-ANILINO)-ANTRACHINON-2-SULFONAT

BREVET R.S.R. nr. 70820

Invenția se referă la un procedeu de obținere a colorantului 1-amino-4-(2,4,6-trimetilanilino)-antrachinon-2-sulfonat, sub formă de sare, cu o mare solubilitate în apă, utilizabili în procese de imprimare sau de vopsire a materialelor textile, la raport de flotă scurt. Se permite asfel, realizarea unor paste de imprimare sau soluții de colorant de concentrație mare.

Colorantul se obține prin condensarea 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonatului de sodiu cu 2,4,6-trimetilanilină ca pastă apoasă, la 90°C și cu HCl concentrat. Se filtrează la 80°C și se spală neutru, după care, la 25 — 27°C, se alcalinizează cu Li_2CO_3 și se salifiază cu NaCl. După filtrare se usucă și se tipizează.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul că permite obținerea colorantului sub formă de sare de litiu, cu o mare solubilitate în apă (20 g/l la 90°C), ceea ce îl va face adecvat vopsirilor și imprimărilor la raport de flotă scurtă.

Dosar nr.: 90599 Int. Cl.²: C 09 B 1/96
Data înregistrării: 07.06 1977 Titular: Întreprinderea de coloranți „Colorom", Codlea, județul Brașov.
Data publicării: 30.0791.80

IULIA CONTINEANU
ELENA CORLĂTEANU
JUSTIN HERȘCOVICI
DUMITRU I. MARCHIDAN

Căldurile de combustie și de formare ale dimetiladipatului și dietiladipatului

C.Z. 536.46:547.476.6

S-a determinat căldura de combustie a dimetiladipatului și a dietiladipatului cu ajutorul unei bombe calorimetrice statice cu oxigen. Căldura de formare a fost obținută prin calcul, utilizînd date cunoscute din literatură. S-au obținut următoarele rezultate:

$C_8H_{14}O_4$ (l) + 9 1/2O_2 (g) = 8CO_2 (g) + 7H_2O (l)

$\Delta cH°$ (298,15 K) = —4286,22 ± 3,16 kJ/mol (—1024,43 ± 0,76 kcal/mol)

$\Delta fH°$ (298,15 K) = —862,81 ± 3,16 kJ/mol (—206 ± 0,76 kcal/mol)

$C_{10}H_{18}O_4$ (l) + 12 1/2O_2 (g) = 10 CO_2 (g) + 9H_2O (l)

$\Delta cH°$ (298,15 K) = —5539,6 ± 1,73 kJ/mol (—1324 ± 0,41 kcal/mol)

$\Delta fH°$ (298,15 K) = — 974,2 ± 1,73 kJ/mol (—233 ± 0,41 kcal/mol)

Sînt prezentate comparativ rezultatele obținute, cu cele calculate sau cele obținute de alți autori.

The enthalpies of combustion of hexanedioic acid dimethyl ester and hexanedioic acid diethyl ester have been determined in an oxygen static-bomb calorimeter. The enthalpy of formation has been derived using data from available literature. The results obtained are given in the paper. A comparison is given of the results of this investigation with those of previous investigators for hexanedioic acid dimethyl ester and calculated by Handrick's method for both substances.

Определена теплота сгорания диметиладипата и диетиладипата в кислородной статической калориметрической бомбе. Теплота образования была расчитана на основе литературных данных. Получены следующие результаты:

$C_8H_{14}O_4$ (ж) + 9,5O_2 (г) = 8CO_2 (г) + 7H_7O (ж)

$\Delta cH°$ (298,15 K) = —4286,22 ± ± 3,16 кJ/мол (—1024,43 ± 0,76 ккал/мол)

$\Delta fH°$ (298,15 K) = —862,81 ± ± 3,16 кJ/мол (—206, ± 0,76 ккал/мол)

$C_{10}H_{18}O_4$ (ж) + 12,5O_2 (г) = 10CO_2 (г) + + 9H_2O (ж)

$\Delta cH°$ (298,15 K) = —5539,6 ± ± 1,73 кJ/мол (—1324 ± 0,41 ккал/мол)

$\Delta fH°$ (298,15 K) = —974,2 ± ± 1,73 кJ/мол (—233 ± 0,41 ккал/мол)

Полученные результаты сопоставлены с расчетными или литературными данными.

În scopul obținerii căldurii de formare a dimetiladipatului și dietiladipatului, au fost efectuate măsurători ale căldurilor de combustie. Bomba calorimetrică folosită precum și metoda de calcul utilizată au fost descrise într-o lucrare anterioară [1]. În lucrarea de față, constanta calorimetrului a fost de 10 460 J/K, iar presiunea de oxigen folosită în bombă de 25 de bari. Pentru căldurile de formare ale bioxidului de carbon și apei au fost folosite următoarele valori [2]:

ΔfH^0 (298,15 K) H_2O (*l*) = — 285,830 ± 0,042 kJ/mol

— 68,315 ± 0,010 kcal/mol

ΔfH^0(298,15 K) CO_2 (*g*) = — 393,51 ± 0,13 kJ/mol

— 94,051 ± 0,031 kcal/mol

Valorile indicate au fost obținute prin evaluarea critică a datelor existente în literatura de specialitate [3] și sînt recomandate să fie folosite în toate lucrările științifice, drept valori cheie. Pentru căldura de combustie a bumbacului s-a adoptat valoarea de 16,24 kJ/g = 3881,45 cal/g.

Pentru dimetiladipat, $CH_3O_2C(CH_2)_4CO_2CH_3$, există în literatura de specialitate o evaluare critică efectuată de Domalski [4] după date mai vechi [5]. Pentru greutatea moleculară s-a luat în calcule valoarea de 174,2. Rezultatele obținute pentru căldura de combustie a dimetiladipatului în stare lichidă sînt prezentate în tabelul 1.

Ing. IULIA CONTINEANU, ing. ELENA CORLĂȚEANU, ing. JUSTIN HERȘCOVICI și dr. doc. DUMITRU I. MARCHIDAN, Institutul de cercetări chimice, București. Centrul de chimie fizică.

Tabelul 1

CĂLDURA DE COMBUSTIE A DIMETILADIPATULUI

Nr. crt.	Substanță, g	ΔT, K	ΔT (const. cal), J	ΔfH (HNO_3), ΔfH(Fe_2O_3), J	ΔcH (bumbac) J	ΔU_B, J/g	ΔU_B, kJ/mol
1	1,0490	2,581	26997,3	46,93	1159	24586,625	4283
2	1,1304	2,781	29089,3	46,93	1206,5	24624,796	4289
3	1,2575	3,056	31965,8	46,93	1037,5	24557,749	4278

valoare medie 4283 kJ/mol

abaterea standard = ± 3,16 kJ/mol

corecția Washburn $\pi = \frac{0,3 \times 25 \times 8}{4283}\left[-1 + 1,1\left(\frac{14-8}{32}\right) - \frac{2}{25}\right] = -0,012\%$

de unde: $\Delta cU^0(298,15K) = \frac{4283 \times 99,988}{100} = -4282,5$ kJ/mol

Pentru reacția $C_8H_{14}O_4(e) + 9^1/_2\, O_2(g) = 8\, CO_2(g) + 7\, H_2O\ (l)$ diferența de volume este de 1,5 de unde $\Delta cH^0(298,15\,K) = -4282,5 - 1,5\,RT = -4282,5 - 3,72 =$
$= -4286,22 \pm 3,16(0,07\%)$ kJ/mol
$= -1024,43 \pm 0,76(0,07\%)$ kcal/mol

Tabelul 2

CĂLDURA DE COMBUSTIE A DIETILADIPATULUI

Nr. crt.	Substanță, g	ΔT, K	ΔT(const. cal), J	ΔfH (HNO_3), ΔfH(Fe_2O_3), J	ΔcH (bumbac), J	ΔU_B, J/g	ΔU_B, kJ/mol
1	1,229	3,331	34842,26	46,93	1168,8	27360,9	5534
2	1,6892	4,531	47394,26	46,93	1154,13	27346,2	5531
3	1,7233	4,603	48147,38	46,93	923,28	27376,1	5537

valoarea medie 5534 kJ/mol

abaterea standard = ± 1,73 kJ/mol

corecția Washburn $\pi = \frac{0,3 \times 25 \times 10}{5534}\left[-1 + 1,1\left(\frac{18-8}{40}\right) - \frac{2}{25}\right] = -0,01\%$

de unde: $\Delta cU^0(298,15K) = \frac{5534 \times 99,99}{100} = -5533,4$ kJ/mol

Pentru reacția $C_{10}H_{18}O_4(l) + 121/2\, O_2(g) = 10\, CO_2(g) + 9H_2O\ (l)$ diferența de volume este de 2,5 de unde: $\Delta CH^0(298,15\,K) = -5533,4 - 2,5\,RT = -5533,4 - 6,2 =$
$= -5539,6 \pm 1,73(0,03\%)$ kJ/mol
$= -1324 \pm 0,41(0,03\%)$ kcal/mol

Pentru căldura de formare a dimetiladipatului în condiții standard conform reacției:

$$C_8H_{14}O_4\ (1) + 9\ 1/2\ O_2\ (g) = 8\ CO_2\ (g) + H_2O\ (1)$$

s-a obținut valoarea de $-862,81 \pm 3,16(\pm 0,07\%)$ kJ/mol.

Valoarea indicată de Domalski [4] pentru căldura de combustie a dimetiladipatului în condiții standard este de — 1018,7 kcal/mol față de valoarea de $-1024,43 \pm 0,76$ kcal/mol obținută în această lucrare, iar pentru căldura de formare, — 211,9 kcal/mol față de $-206 \pm 0,76$ kcal/mol.

Pentru dietiladipat, $C_2H_5O_2C(CH_2)_4CO_2C_2H_5$, nu se cunosc în literatură date privind căldura de combustie. Pentru greutatea moleculară s-a luat în calcule valoarea de 202,25. Rezultatele obținute pentru căldura de combustie a dietiladipatului în stare lichidă sînt prezentate în tabelul 2.

Pentru căldura de formare a dietiladipatului în condiții standard conform reacției:

$$C_{10}H_{18}O_4.(l) + 12\ 1/2\ O_2\ (g) = 10\ CO_2\ (g) + 9\ H_2O\ (l)$$

s-a obținut valoarea de $-974,2 \pm 1,73(\pm 0,03\%)$ kJ/mol.

Pentru cele două substanțe s-a efectuat, de asemenea, un calcul al căldurilor de combustie după metoda indicată de Handrick [6]. Conform acestei metode de estimare și corelare, reacția de combustie a unui compus organic avînd formula generală $C_mH_nO_q$ este;

$$C_m\,H_n\,O_q + \left[\frac{2m - q + n/2}{2}\right] O_2 = m\,CO_2 + n/2\,H_2O$$

din care rezultă numărul de atomi de oxigen necesari:

$$x = 2m - q + n/2$$

Principiul de bază al metodei constă în faptul că pentru o substanță organică, căldura de combustie este o funcție liniară de x:

$$-\Delta cH^0\ (298,15\ K) = \Sigma a' + x\Sigma b'$$

Tabelul 3

CĂLDURILE DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE ALE DIMETILADIPATULUI ŞI DIETILADIPATULUI, ÎN CONDIŢII STANDARD (298,15 K)

	Dimetiladipat		Dietiladipat	
	$\Delta cH°$, kJ/mol	$\Delta fH°$, kJ/mol	$\Delta cH°$, kJ/mol	$\Delta fH°$ kJ/mol
Această lucrare	−4286,22	−862,81	−5539,6	−974,2
Domalski [4]	−4262,24	−886,59	—	—
Handrick [6]	−4218	−884,7	−5563,5	−946,2

a' şi b' fiind coeficienţi tabelaţi pentru diferite grupuri structurale [6]. Datele obţinute prin această metodă sînt prezentate în tabelul 3.

Bibliografie

1. CONTINEANU, I., MARCHIDAN, D., Rev. Chim. **30**, nr. 11, 1979, p. 1096.
2. * * * CODATA Bulletin No. 28 (april 1978). „CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1977".
3. * * * CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics. J. Chem. Thermodynamics, 4, 1972, p. 331; Teplofiz. Vys. Temperatur, 9, 1971, p. 657; CODATA Bulletin No. 5, 1971.
4. DOMALSKI, E. S., J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. I, nr. 2, 1972, p. 236.
5. VERKADE, P. E., HARTMAN, H., COOPS, J., Rev. trav. chim. **45**, 1926, p. 373.
6. HANDRICK, G. R., Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 1366; REID, R. C. SHERWOOD, T. K., The Properties of Gases and Liquids. Their estimation and correletion. 2nd edition. McGraw-Hill Book. Company. 1966, London, p. 221.

Intrat în redacţie: 12. II. 1980

* * *

Rezultatele întrecerii socialiste pe trimestrul I al anului 1981

Într-o atmosferă de puternic entuziasm în muncă, într-o impresionantă unitate în jurul partidului, al secretarului său general, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, întregul nostru popor a trecut cu fermitate la înfăptuirea cu succes a planului pe 1981 — an de temelie al cincinalului calităţii şi eficienţei. Ampla angajare pentru îndeplinirea şi depăşirea planului pe anul 1981 a fost marcată de entuziaste chemări la întrecere lansate de organizaţii judeţene de partid, consilii populare şi colective de oameni ai muncii din numeroase unităţi economice.

După cum se ştie, întrecerea socialistă din acest an este orientată cu prioritate spre înfăptuirea marilor sarcini stabilite de Congresul al XII-lea al Partidului Comunist Român pentru ridicarea calitativă şi creşterea puternică a eficienţei în toate domeniile de activitate — probleme esenţiale ale dezvoltării economico-sociale a ţării în actualul cincinal. Însufleţitoarele chemări la întrecere au fost primite de organizaţiile judeţene de partid, de consiliile populare, de colectivele de oameni ai muncii cu viu interes, determinînd o puternică emulaţie de masă în activitatea productivă. Sub semnul voinţei nestrămutate de a cinsti prin frumoase fapte de muncă glorioasa aniversare a şase decenii de la făurirea Partidului Comunist Român şi ziua de 1 Mai, în perioada care a trecut de la începutul anului oamenii muncii au obţinut noi şi remarcabile succese în producţie.

Pe baza rezultatelor obţinute în realizarea planului şi punctajului general stabilit potrivit indicatorilor prevăzuţi în criteriile de organizare a întrecerii, la sfîrşitul trimestrului I 1981, (indicatorii privind producţia netă, productivitatea muncii, costurile de producţie şi beneficiile sînt calculaţi pe două luni), pe primele locuri se situează:

În rafinării şi petrochimie

Locul I: Rafinăria Dărmăneşti, judeţul Bacău, cu 861,1 puncte.

Principalii indicatori de plan au fost depăşiţi cu: 78,5 la sută la producţia netă şi la productivitatea muncii, 20,1 la sută la producţia-marfă şi 17,7 la sută la producţia fizică. Sarcinile de plan la investiţii au fost depăşite cu 18,8 la sută; cheltuielile totale la 1 000 lei producţie-marfă au fost reduse cu 7,8 la sută faţă de plan, iar cele materiale cu 6 la sută.

Locul II: Rafinăria Braşov.

Locul III: Rafinăria Suplac, judeţul Bihor.

În industria de fire şi fibre sintetice, prelucrarea cauciucului şi maselor plastice

Locul I: Întreprinderea de melană din Botoşani, cu 815 puncte.

Principalii indicatori de plan au fost depăşiţi cu: 20 la sută la producţia netă, 7 la sută la producţia-marfă, iar la producţia fizică planul a fost realizat integral; cu 9 la sută la export, 14 la sută la investiţii, 23 la sută la productivitatea muncii; cheltuielile totale la 1 000 lei producţie-marfă şi cele materiale au fost diminuate cu 8 la sută.

Locul II: Întreprinderea de protecţii anticorozive şi utilaje speciale din Bucureşti.

Locul III: Întreprinderea chimică din Craiova.

În industria de medicamente, cosmetice, coloranţi şi lacuri

Locul I: Întreprinderea „Nivea" din Braşov, cu 387,1 puncte.

Principalii indicatori de plan au fost depăşiţi cu: 12 la sută la producţia netă, 20 la sută la producţia-marfă, 13,8 la sută la producţia fizică, 8,5 la sută la productivitatea muncii, iar beneficiile au fost depăşite cu 44,8 la sută.

Locul II: Întreprinderea „Sintofarm" din Bucureşti.

Locul III: Întreprinderea de detergenţi din Timişoara.

În unităţile producătoare de utilaje şi piese de schimb pentru industria chimică

Locul I: Întreprinderea de matriţe şi piese din fontă din Odorheiu Secuiesc, judeţul Harghita, cu 425,7 puncte.

Principalii indicatori de plan au fost depăşiţi cu: 19,7 la sută la producţia netă, 16,5 la sută la producţia-marfă, 21,3 la sută la producţia fizică, 100 la sută la export, 1 la sută la productivitatea muncii; cheltuielile totale la 1 000 lei producţie marfă au fost reduse cu 2,6 la sută, iar cele materiale cu 1,8 la sută.

Locul II: Întreprinderea de utilaj şi piese de schimb pentru industria chimică din Focşani.

Locul III: Întreprinderea de piese de schimb şi utilaj pentru industria chimică din Satu Mare.

ECATERINA JURCONI

Cinetica și mecanismul descompunerii complecșilor oxalici de Mn(III). Efecte de sare. I

C.Z. 547.461.2-386:66..092

S-a studiat efectul de sare asupra descompunerii termice a $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ în soluții apoase la concentrații diferite de KNO_3. Constantele de viteză descresc pe măsura creșterii concentrației sării inerte la valori de $pH > 4$ și sînt puțin afectate la $pH < 4$. Se propune un mecanism de reacție care implică formarea perechilor de ioni.

The salt effects on the thermal decomposition of $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ in aqueous solutions at different concentrations of KNO_3 were studied. The rate constants decrease with the increasing inert salt concentration at $pH>4$ and are slightly affected at $pH<4$. A free radical mechanism which involves the ion-pair formation is proposed.

Исследовалось воздействие солей на тепловое разложение $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ — в водяных растворах при различной концентрации KNO_3. Константы скорости снижаются по мере возрастания степени концентрации инертной соли при значениях $pH > 4$ и подвергаются незначительному воздействию при $pH < 4$ Предлагается механизм реакции, вызывающий образование пар ионов.

Descompunerea complecșilor oxalici de Mn(III) în soluție apoasă se produce conform unui mecanism de acvatizare. Sub influența diferiților factori, ca: natura solventului [1, 2], *p*H-ul mediului [3] prezența unor săruri inerte, mecanismul de reacție suferă unele modificări, păstrînd însă o trăsătură esențială — prezența activă a apei și a radicalilor liberi, $C_2O_4^-$.

Obiectul acestei lucrări este cercetarea efectelor de sare asupra cineticii și mecanismului descompunerii în soluție apoasă a complexului diacvodioxalic de Mn(III).

Partea experimentală

Complexul diacvodioxalic de Mn(III) a fost sintetizat din $KMnO_4$ și $H_2C_2O_4$ Merck p. a., folosind metoda descrisă anterior [3]. Prepararea soluțiilor s-a făcut cu apă bidistilată, iar mediile acide au fost realizate cu HNO_3 Merck p. a. Azotatul de potasiu folosit pentru studierea efectelor de sare asupra reacției de descompunere a complexului de Mn(III) a fost de tip „Analar". S-a lucrat cu soluții $2 \cdot 10^{-3}$M $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K \cdot 3H_2O$, de *p*H-uri diferite; pentru fiecare *p*H în parte s-a variat concentrația sării inerte de la 0,1 la 3 M. Măsurătorile de *p*H s-au făcut la *p*H-metrul tip 22-Radiometer. Determinările cinetice s-au efectuat spectrofotometric la $\lambda = 450$ nm.

Rezultate

S-a verificat, printr-un set de determinări. ordinul de reacție în raport cu concentrația Mn(III). Așa cum se vede în figura 1, pentru unul din cazurile cercetate, log A_t (unde A este absorbanța) variază liniar cu timpul de reacție, ceea ce confirmă ordinul I de reacție în raport cu concentrația complexului.

Constantele de viteză, determinate prin metoda celor mai mici pătrate corespunzătoare celor trei temperaturi de lucru și concentrațiilor variate de KNO_3 și ioni de H^+(*p*H), sînt date în tabelele 1 și 2.

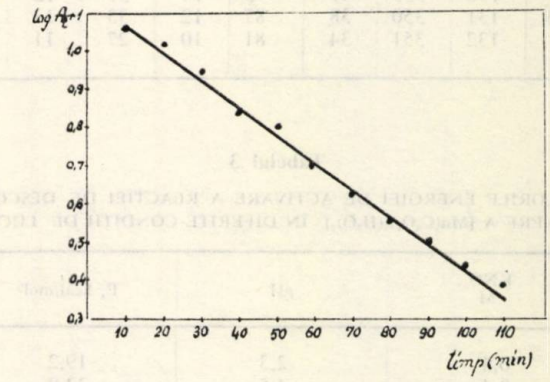


Fig. 1. Dependență tipică de ordinul I. Condiții: *p*H = 5,35; C_{KNO_3} = 0,8 M; T = 20°C

Dr. chim. ECATERINA JURCONI, Institutul politehnic — București, Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ÎN SOLUȚII DE DIFERITE *p*H-uri ȘI CONCENTRAȚII VARIATE DE KNO_3, LA $T = 20°C$.

*p*H / KNO_3, M	$k_{obs} \cdot 10^5$, s^{-1}												
	2,05	2,3	2,6	2,9	3,1	3,5	4.0	4,5	5,0	5,35	5,9	6,35	6,9
0	374	219	120	82,5	50,4	45,0	47,9	45,6	40,0	38,1	36,4	38,4	38,1
0,1	372	217	117	79,6	48,5	42,3	42,1	42,1	38,1	36,4	36,2	37,1	37,2
0,2	374	216	115	75,1	46,6	41,0	40,3	40,0	37,0	34,6	35,1	36,2	36,7
0,3	370	215	114	72,5	44,1	37,2	38,0	37,3	35,3	33,5	32,9	33,4	34,3
0,4	371	214	112	71,8	42,3	35,4	34,3	34,1	33,1	31,7	31,5	32,1	32,0
0,5	374	215	109	71,0	40,7	33,2	31,5	30,7	31,2	26,1	27,6	28,0	27,9
0,6	373	214	106	68,2	38,1	30,1	30,5	28,2	28,7	23,4	19,5	22,4	22,2
0,7	370	214	107	65,4	38,0	28,6	28,7	25,1	26,3	20,6	19,3	21,0	21,0
0,8	372	212	108	63,1	36,3	26,3	26,4	23,2	23,4	18,9	18,7	19,2	18,9
0,9	371	213	107	62,5	36,0	24,7	24,2	22,8	22,7	18,8	18,5	18,3	18,2
1,0	370	213	108	60,5	35,8	23,8	22,9	22,3	21,5	18,1	19,0	17,7	18,9
1,2	367	212	106	58,1	35,0	22,3	22,1	20,1	20,0	17,6	18,6	16,9	16,7
1,4	368	213	105	56,3	34,2	21,4	21,9	20,3	19,1	17,0	17,2	17,1	16,3
1,6	370	211	107	54,3	33,3	20,0	21,6	19,2	18,6	16,5	16,3	16,2	16,8
1,8	369	210	105	51,2	32,8	19,3	21,3	18,7	17,5	15,8	15,4	15,2	15,1
2,0	367	211	104	50,7	32,0	18,7	20,6	16,9	16,4	15,3	15,3	15,1	15,8
2,2	370	209	104	48,1	31,8	17,8	18,3	16,1	14,3	15,1	15,0	14,9	14,5
2,4	367	211	103	47,8	31,0	16,9	16,7	15,8	15,6	14,9	14,8	14,7	14,3
2,6	370	210	101	46,0	30,0	16,3	15,3	15,6	15,4	14,6	14,3	14,4	14,3
2,8	368	210	103	44,9	28,9	15,9	14,7	15,0	15,2	14,4	13,9	14,1	14,4
3,0	369	210	100	44,7	28,3	15,5	14,7	15,0	15,2	14,3	14,1	13,9	14,0

Tabelul 2

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ LA $T = 16,7°C$ ȘI $T = 25°C$

KNO_3, M	$k_{obs} \cdot 10^5$, s^{-1}							
	*p*H = 2,3		*p*H = 2,9		*p*H = 4,5		*p*H = 5,9	
	$T = 16,7$	$T = 25$	$T = 16,7$	$T = 25$	$T = 16,7$	$T = 25$	$T = 16,7$	$T = 25$
0	140	361	63	143	27	80	22	66
0,1	138	358	61	139	25	77	20	62
0,2	137	357	59	132	24	73	19	59
0,3	138	356	58	129	23	70	18	57
0,4	136	357	57	127	22	67	20	56
0,5	135	356	56	125	23	63	19	54
0,6	133	356	54	121	22	60	18	52
0,7	132	355	53	118	21	57	17	50
0,8	134	354	52	115	20	54	16	48
0,9	132	353	51	109	19	51	17	47
1,0	131	352	49	106	18	48	16	46
1,5	130	351	45	99	16	42	14	40
2	130	353	41	93	14	37	12	36
2,5	131	350	38	87	12	33	13	30
3	132	351	34	81	10	27	11	26

Tabelul 3

VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE A REACȚIEI DE DESCOMPUNERE A $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ ÎN DIFERITE CONDIȚII DE LUCRU

KNO_3, M	*p*H	E, kcal/mol
0,4	2,3	19,2
0,4	4,5	22,0
2,0	2,3	20,1
2,0	4,5	22,6

În tabelul 3 sînt prezentate valorile energiei de activare a reacției de descompunere a complexului diacvodioxalic de Mn(III) în diferite condiții de lucru.

Discuții

Așa cum au arătat cercetările anterioare [3], descompunerea termică a dioxalodiacvomanganatului de potasiu în soluție apoasă, se desfășoară potrivit unui mecanism radicalic de acvatizare, conform schemei:

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_3O^+ \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3H)(H_2O)_3] \quad \text{rapid} \quad (1)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_2O \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- \quad \text{rapid} \quad (2)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3H)(H_2O)_3] + H_2O \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{\cdot -} + H_3O^+ + 3H_2O \text{ lent} \quad (3)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + H_2O \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{\cdot -} + 4H_2O \text{ lent} \quad (4)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4^{\cdot -} \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O \text{ rapid} \quad (5)$$

De asemenea s-a precizat influența *p*H-ului asupra vitezei reacției de descompunere a complexului, și anume: la $pH < 4$, reacția este catalizată specific de ionii de hidrogen, iar la $pH > 4$, constantele de viteză sînt independente de *p*H.

Scopul acestui studiu este de a stabili modul în care concentrația sării inerte adăugate sistemului reactant afectează viteza de reacție. În tabelul 1 sînt date constantele de viteză ale reacției de descompunere

a complexului dioxalic de Mn(III) la diferite concentrații de KNO_3, *p*H-urile soluțiilor variind între 2,05—6,9. Deci au fost cercetate atît zonele catalizate de ionii de hidrogen, cît și cele necatalizate. Examinînd aceste rezultate, se constată că pentru $pH < 4$, constantele de viteză sînt puțin afectate de prezența sării inerte. În intervalul $3 < pH < 4$ se observă o ușoară scădere a constantei de viteză pe măsura creșterii concentrației KNO_3. Descreșteri mai pronunțate ale vitezei de reacție au loc la $pH > 4$, corespunzător zonei necatalizate de ionii de hidrogen, iar pentru același *p*H, în domeniul de concentrații cuprins între 0,1—1 M KNO_3.

Între 1—3 M KNO_3 variația constantei de viteză este foarte mică, valorile sale în cazul soluțiilor cu $pH > 4$, tinzînd către aproximativ, 0,00014 s^{-1}.

Ținînd cont de comportarea diferențiată a constantei de viteză a reacției de descompunere a $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ funcție de *p*H și de concentrația KNO_3 adăugat, la celelalte temperaturi de lucru s-au cercetat numai două *p*H-uri pentru fiecare zonă de cataliză și patru concentrații de KNO_3 mai mari de 1 M (tabelul 2).

Aceste efecte de sare se pot explica prin modificarea tăriei ionice a mediului, care la rîndul său afectează valorile coeficienților de activitate pentru starea fundamentală și de tranziție [4]. Conform teoriei complexului activat, viteza de reacție este:

$$R = k_{obs}\ [complex] \text{ iar}$$

$$\log k_{obs} = \log k_0 + \log (f_{fundamental}/f_{tranziție})$$

Pentru a se estima diferența între coeficienții de activitate pentru starea fundamentală și cea de tranziție se fac aprecieri asupra factorului *a* din ecuația Debye-Hückel:

$$\log f_{\pm} = -\frac{Az_+ z_- I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}}$$

Aceste aprecieri se bazează pe schema detaliată a mecanismului de reacție, ilustrată în figura 2.

Se observă din această figură că intermediarul heptacoordinat se caracterizează prin prezența unei legături slabe Mn-oxigen (oxalat). Presupunînd că în timpul formării stării de tranziție se produce o întindere a acestei legături [5], ar urma ca valoarea lui *a* să crească corespunzător și, deci, coeficientul de activitate pentru starea de tranziție să crească. În consecință, log k_{obs} scade, ceea ce se confirmă experimental (fig. 3).

Totuși scăderea înregistrată de constanta de viteză este mult mai mare decît cea prevăzută pe baza teoriei Debye-Hückel. Această abatere era de așteptat deoarece ecuația Debye-Hückel este valabilă numai

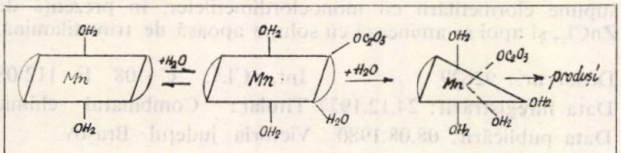


Fig. 2. Etapele de acvatizare din mecanismul de reacție.

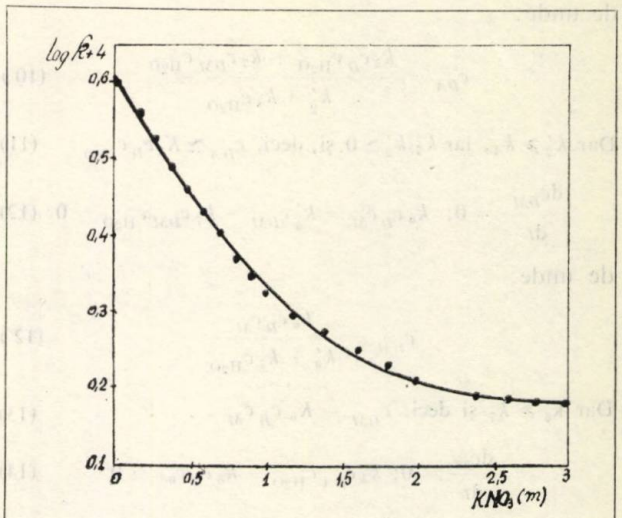


Fig. 3. Variația logaritmului constantei de viteză în funcție de concentrația sării inerte. Condiții: $pH = 5{,}00$; $T = 20°C$.

pentru soluții diluate ($I < 0{,}1$), iar rezultatele experimentale arată că efecte de sare se obțin la $I > 0{,}1$. De asemenea, efectul de decelerare al reacției urmată de o saturare, așa cum se vede în figura 3, presupune prezența în sistemul de reacție a perechilor de ioni [5]. În acest caz mecanismul de reacție ilustrat prin etapele 1—5 se modifică; pentru simplificare se iau în considerație numai etapele de acvatizare corespunzătoare zonei necatalizate de ionii de H^+, unde se produc, de fapt, efectele de sare:

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + H_2O \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- \text{ rapid} \quad (2)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + H_2O \rightarrow MnC_2O_4 + + C_2O_4^{\cdot -} + 4H_2O \text{ lent} \quad (4)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + M^+ \rightleftarrows [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3M)(H_2O)_2] \text{ rapid} \quad (6)$$

$$[Mn(C_2O_4)(OC_2O_3M)(H_2O)_2] + H_2O \rightarrow [Mn(C_2O_4)(OC_2O_3)(H_2O)_3]^- + M^+ \text{ lent} \quad (7)$$

$$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^- + C_2O_4^{\cdot -} \rightarrow MnC_2O_4 + C_2O_4^{\cdot 2-} + 2CO_2 + 2H_2O \text{ rapid} \quad (8)$$

Pe baza acestui mecanism, ecuația diferențială a vitezei de descompunere a complexului este:

$$-\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_D c_{H_2O} - k_2' c_{DA} + k_6 c_D c_M - k_6' c_{DM} + k_8 c_D c_{OX} \quad (9)$$

unde:

c_D este concentrația complexului dioxalic de Mn(III);
c_{DA} — concentrația complexului acvatizat;
c_{DM} — concentrația perechii de ioni;
c_{OX} — concentrația radicalului oxalil;
c_M — concentrația sării inerte.

Aplicînd aproximația stării staționare, intermediarilor DA, DM și oxalil se obține:

$$\frac{dc_{DA}}{dt} = O;\ k_2 c_D c_{H_2O} - k_2' c_{DA} - k_4 c_{DA} c_{H_2O} + k_7 c_{DA} c_{H_2O} = 0 \quad (10)$$

de unde:

$$c_{DA} = \frac{k_2 c_D c_{H_2O} + k_7 c_{DM} c_{H_2O}}{k'_2 + k_4 c_{H_2O}} \quad (10')$$

Dar $k'_2 \gg k_4$, iar $k_7/k'_2 \simeq 0$ și, deci, $c_{DA} \simeq K_2 c_D c_{H_2O}$ (11)

$$\frac{dc_{DM}}{dt} = 0; \; k_6 c_D c_M - k'_6 c_{DM} - k_7 c_{DM} c_{H_2O} = 0 \quad (12)$$

de unde:

$$c_{DM} = \frac{k_6 c_D c_M}{k'_6 + k_7 c_{H_2O}} \quad (12')$$

Dar $k'_6 \gg k_7$ și deci: $c_{DM} = K_6 c_D c_M$ (13)

$$\frac{dc_{0x}}{dt} = 0; \; k_4 c_{DA} c_{H_2O} - k_8 c_D c_{0x} = 0 \quad (14)$$

sau $k_4 c_D c_{H_2O} = k_8 c_D c_{0x}$ (14')

Relația (10) se mai scrie ca:

$$k_2 c_D c_{H_2O} - k'_2 c_{DA} = k_4 c_{DA} c_{H_2O} - k_7 c_{DM} c_{H_2O} \quad (10'')$$

Se introduc relațiile (10'') și (14') în expresia (9) și apoi valorile c_{DA} și c_{DM} date de relațiile (11) și (13), obținîndu-se în final:

$$-\frac{dc_D}{dt} = (2K_2 k_4 c^2_{H_2O} - k_6 k_7 c_{H_2O} c_M) c_D \quad (15)$$

sau încă:

$$-\frac{dc_D}{dt} = k_{obs} c_D \quad (16)$$

unde:

$$k_{obs} = 2K_2 k_4 c^2_{H_2O} - K_6 k_7 c_{H_2O} c_M \quad (17)$$

Acest mecanism de reacție verifică rezultatele experimentale. Expresia (15) arată ordinul I de reacție în raport cu concentrația complexului de Mn(III). De asemenea constanta de viteză experimentală, k_{obs}, este dată de diferența a doi termeni: primul reprezintă viteza specifică a descompunerii complexului în zona necatalizată de ionii de hidrogen [3], în absența sării inerte, iar cel de-al doilea viteza specifică pentru descompunerea complexului prin intermediul perechii de ioni. Așadar, cînd $C_M = 0$ (în absența KNO_3):

$$k_{obs} = 2K_2 k_4 c^2_{H_2O} = k_{\text{în absența sării}}$$

Cînd concentrația sării adăugate crește, termenul II din ecuația (17) crește și, prin urmare, k_{obs} scade.

Expresia (17) se poate prelucra astfel:

$$K_6 k_7 c_{H_2O} = \frac{k_{\text{în absența sării}} - k_{obs}}{C_M} = y \quad (18)$$

ceea ce arată o constanță pentru un anumit pH a raportului y dat de ecuația (18). Într-adevăr pentru $p\text{H} = 4{,}5$, $y \simeq 29$, pentru $p\text{H} = 5$, $y \simeq 17$, iar pentru $p\text{H} = 5{,}35$, $y \simeq 24$.

În concluzie, în prezența sării inerte descompunerea complexului dioxalic de Mn(III) se produce printr-un mecanism radicalic de acvatizare care implică formarea perechilor de ioni. Sarea inertă acționează în sensul scăderii vitezei de reacție.

Bibliografie

1. ONCESCU, T. și JURCONI, E., Rev. Roum. Chim., **21**, 1976, p. 805.
2. ONCESCU, T. și JURCONI, E., Rev. Roum. Chim., **21**, 1976, p. 985.
3. ONCESCU, T. și JURCONI, E., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 69.
4. LINDENBAUM, S. și BOYD, G. E., J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 911.
5. WELCH, G. L și HAMM, R. E., Inorg. Chem., **2**, 1965, p. 295.

Intrat în redacție: 5. III. 1980

* * *

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A SCHIMBĂTORILOR DE ANIONI MACROPOROȘI ADSORBANȚI

BREVET R.S.R. nr. 71115

Invenția se referă la un procedeu de preparare a schimbătorilor de anioni macroporoși adsorbanți, cu hidrofilie mărită.

Procedeul constă în copolimerizarea în suspensie, a unui amestec de monomeri, constituit din 0,1 — 25% acrilonitril, 0,1 — 25% esteri acrilici sau metacrilici, 15 — 50% divinilbenzen și restul pînă la 100% stiren. Reacția are loc în prezența unei cantități de 0,5 — 0,3% poliacetat de vinil, parțial hidrolizat, la temperatura de 76 — 90°C. Polimerul obținut se supune clormetilării cu monoclordimetileter, în prezență de $ZnCl_2$, și apoi se aminează cu soluție apoasă de trimetilamină.

Dosar nr.: 92629 Int. Cl.[2]: C 08 F 112/08
Data înregistrării: 24.12.1977 Titular: Combinatul chimic
Data publicării: 08.08.1980 Victoria județul Brașov

CONSTANTIN I. SAVU
RADU C. ŢUNESCU

Hidrogenarea uleiului de şist de Anina.

Caracteristicile fracţiunilor de distilare ale uleiului de şist de Anina hidrogenat

C.Z. 665.45 : 66.094.1

S-a studiat o fracţiune de ulei de şist de Anina hidrogenat, obţinut dintr-o instalaţie micropilot de hidrogenare, constatîndu-se că ea are caracteristici fizico-chimice similare ţiţeiurilor de tip mixt parafin-naften-aromatic. S-au dedus ecuaţii de regresie, calculate matricial, necesare corelării proprietăţilor fizico-chimice ale fracţiunilor rezultate prin distilare. Cu ajutorul lor se pot estima rapid principalele proprietăţi fizico-chimice cu un grad de exactitate corespunzător, coeficienţii de corelaţie fiind cuprinşi între 97,6 şi 99%.

The examination of one hydrogenated shale oil from Anina, obtained in a micropilot hydrogenation installation, showed similar physico-chemical characteristics to paraffin-naphthene-aromatic crude oils. By means of matrix algebra, it is possible to calculate the regression equations, necessary to correlate the physico-chemical properties of the distillate fractions. These are necessary for the rapid estimation of the main physico-chemical properties of such oils with small errors, the correlation coefficients ranging between 97.6 and 99%

Изучалась фракция гидрированного сланцевого масла Анина, полученного в микропилотной установке гидрирования. Найдено, что данная фракция имеет физико-химические характеристики, подобные комплексным парафино-нафтено-ароматическим нефтям. Выведены уравнения регрессии, расчитанные матричным способом, необходимые для корреляции физико-химических свойств фракций, полученных дистилляцией. С помощью этих уравнений можно быстро оценивать наиболее важные физико-химические свойства с достаточной степенью точности. Коэффициенты корреляции лежат в интервале 97,6—99%.

Fracţiunea 68—500°C a uleiului de şist de Anina a fost hidrogenată într-o instalaţie micropilot cu pat fix de catalizator [3]. Condiţiile de hidrogenare au fost stabilite pe baza ecuaţiilor statistice de optimizare, punîndu-se condiţia de restricţie ca produsul obţinut să fie lipsit de hidrocarburi nesaturate. Cu ajutorul ecuaţiei de tip Lagrange s-au obţinut condiţiile de lucru: temperatura 380°C, presiunea de 70 atmosfere, viteza volumară de 0,7 vol./vol. h şi o raţie de hidrogen pe materia primă de 500 Nl/l [1—3].

S-a obţinut o probă de ulei de şist hidrogenat. În tabelul 1 se prezintă bilanţul de materiale pentru proba respectivă.

Compoziţia gazelor de proces este determinată cu ajutorul unui cromatograf Willy-Giede GCHF 18.13 avînd o coloană cu cromosorb şi squalan. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Proba hidrogenată a fost fracţionată prin distilare şi analizată prin cromatografie lichidă, absorbţie în IR şi UV şi spectrometrie de masă.

Tabelul 1

BILANŢUL DE MATERIALE PENTRU HIDROGENAREA ULEIULUI DE ŞIST

Specificaţii		% g
Intrare reactor:	fracţiune 68—500°C.	88,91
	hidrogen şi gaze de reciclu	11,09
	total	100,00
Ieşire din reactor:	gaze de reciclu	9,60
	gaze de proces	3,32
	fracţiune lichidă	87,00
	pierderi	0,08
	total	100,00

În tabelul 3 sînt prezentate randamentele şi caracteristicile fracţiunilor rezultate.

Benzina obţinută prin distilarea probei a fost analizată cromatografic. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Fracţiunile 180—260°C şi 260—360°C au fost analizate cromatografic şi prin spectrofotometrie UV.

Dr. ing. CONSTANTIN I. SAVU, Institutul de cercetări inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.
Prof. dr. ing. RADU C. ŢUNESCU, Institutul de petrol şi gaze, Ploieşti.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA GAZELOR DE PROCES

Componenți	% g
Metan	1,46
Etan	7,97
Propan	15,33
i-Butan	1,24
n-Butan	13,46
i-Pentan	1,15
n-Pentan	5,12
i-Hexan	4,14
n-Hexan	4,49
Hidrogen sulfurat	8,38
Amoniac	11,63
Apă	25,63

abaterea medie pătratică și coeficientul complex de corelație. Ecuațiile obținute prezintă un grad ridicat de corelare și permit calculul proprietăților respective.

Discuții și concluzii

Fracțiunea 68—500°C de ulei de șist de Anina hidrogenat are masa moleculară de 223, un număr mediu de 15,8 de atomi de carbon în moleculă și conține circa 41% hidrocarburi parafinice, circa 33,5% hidrocarburi naftenice și circa 25,4% hidrocarburi aromatice, încadrîndu-se în caracteristicile țițeiurilor parafin—naften—aromatice, care au un conținut de hidrocarburi parafinice cuprins între 40—70%, naftenice între 20—50% și aromatice între 5—25%. [4]. Hidrocarburile saturate sînt formate din hidrocarburi

Tabelul 3

CARACTERISTICILE ULEIULUI DE ȘIST HIDROGENAT

Interval de distilare, °C,	Metoda de analiză	*i*-180	180—260	260—360	360—500	*i*-500
Randamentul fracțiunii, % g		6,20	20,00	41,30	32,40	100,00
Densitate, d_4^{20}	STAS 35—73	0,7897	0,8162	0,8430	0,8787	0,8376
Indicele de refracție, n_D^{20}	STAS 420—49	1,4368	1,4569	1,4730	1,4980	1,4868
Masa moleculară	UOP 103—58	130	167	228	391	223
Cifra de brom, g/100g	STAS 311—68	3,6	3,7	4,2	6,1	4,0
Punctul de anilină, °C	STAS 178—49	42,1	54,2	70,2	96,8	79,4
Temperatura de curgere, °C	STAS 39—56	—	—39	+3	+36	+15
Viscozitatea la 50°C, cSt	STAS 117—56	—	—	3,98	11,23	3,98
Indicele Diesel	STAS 50—49	—	—	57,5	—	—
Sulf, % g	STAS 119—49	0,02	0,06	0,10	0,07	0,08
Azot bazic, p.p.m.g	UOP 315—58	12,0	17,2	41,6	247,0	108,0
Carbon, % g	UOP 149—58	85,10	84,64	84,80	85,60	85,00
Hidrogen, % g	UOP 149—58	13,90	13,70	13,50	13,10	13,40
Hidrocarburi saturate, % vol	cromatografic	79,50	71,50	60,77	41,00	63,77
Hidrocarburi parafinice, % vol	ASTM D 1319—70	47,50	—	—	—	—
Hidrocarburi naftenice, % vol	ASTM D 1319—70	32,00	—	—	—	—
Hidrocarburi aromatice, % vol	ASTM D 2159—68	19,00	27,00	38,51	57,77	35,36
Hidrocarburi olefinice, % vol	ASTM D 1319—70	1,5	1,5	—	—	0,69
Analiza n.d.M.: % C_P		43,85	57,89	62,13	72,86	63,69
% C_A		22,46	14,55	17,35	22,27	16,56
% C_N		33,69	27,56	20,54	4,87	19,75
% C_R		56,15	42,11	37,89	27,14	36,31
R_N		0,387	0,58	0,59	0,34	0,566
R_A		0,258	0,30	0,48	1,09	0,443
R_T		0,645	0,88	1,07	1,43	1,009
Temperatura medie volumetrică, °C		141,00	229,40	311,00	443,20	326,40
Număr de atomi de carbon		9,21	11,80	16,08	27,90	15,82
Număr de atomi de hidrogen		18,07	22,90	30,80	51,10	29,90

Rezultatele analizei sînt prezentate în tabelul 5.

Fracțiunea ce distilă peste temperatura de 360°C a fost supusă unei separări cromatografice pe coloană capilară cu temperatură programată cu o lungime de 50 m umplută cu squalan, a unui cromatograf de tip Perkin Elmer 990, iar componenții au fost identificați cu ajutorul unui cromatograf de masă Varian Mat 311 cu dublă focalizare. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 6.

În scopul ușurării caracterizării fracțiunilor de ulei de șist hidrogenat s-au obținut ecuații de regresie pentru corelarea proprietăților fizico-chimice ale acestora. În tabelul 7 se prezintă ecuațiile obținute,

parafinice, de la metan la cele cu masă moleculară peste 500, hidrocarburi naftenice, care conțin de la un ciclu pînă la șase cicluri în moleculă, și hidrocarburi aromatice de la benzen la crisen. Compușii cu sulf sînt de tipul benz și dibenztiofenilor.

Subfracțiunile obținute din fracțiunea de ulei de șist 68—500°C hidrogenată se caracterizează prin creșterea conținutului de hidrocarburi parafinice odată cu creșterea masei moleculare.

Prin hidrogenare, numărul mediu de atomi de carbon pe moleculă scade de la 18,5 la 15,8; în același timp numărul mediu de atomi de hidrogen crește. Aceasta se datorește atît îndepărtării sulfului, oxigenului și azotului, cît și a eventualelor reacții de

Tabelul 4

COMPOZIŢIA BENZINEI

Componenţi	%gr.
i-Pentan	1,3
n-Pentan	0,1
n-Hexan	0,2
n-Heptan	1,8
n-Octan	7,0
n-Nonan	9,0
n-Decan	11,5
n-Undecan	3,6
n-Dodecan	0,5
Total hidrocarburi parafinice	35,0
Metilciclopentan	0,1
Ciclohexan	0,9
Metilciclohexan	5,7
Total hidrocarburi parafinice	6,7
Benzen	1,3
Toluen	2,2
Etilbenzen	2,9
p- şi *m*-xilen	4,6
o-Xileni	1,5
Total hidrocarburi aromatice	12,5
Fracţiune C_{12} +	45,8

Tabelul 5

CONŢINUTUL DE HIDROCARBURI AROMATICE PE BAZA ABSORBŢIEI ÎN UV

Fracţiunea, °C.	180—260	260—360
Hidrocarburi aromatice monociclice	18,6	11,2
Hidrocarburi aromatice biciclice	0,5	10,3
Hidrocarburi aromatice triciclice	—	1,7
Hidrocarburi aromatice tetraciclice	—	2,0

Tabelul 6

COMPOZIŢIA FRACŢIUNII CE DISTILĂ PESTE 360°C

Tipul compusului	% gr	Număr de componenţi
Hidrocarburi parafinice	42,0	15
Hidrocarburi naftenice	18,7	59
din care: naftene cu un ciclu	8,9	14
naftene cu două cicluri	2,1	12
naftene cu trei cicluri	0,5	13
naftene cu patru cicluri	1,4	7
naftene cu cinci cicluri	3,0	7
naftene cu şase cicluri	2,8	6
Hidrocarburi naften-aromate	8,3	14
din care: benzocicloparafine	5,0	7
benzodicicloparafine	3,3	7
Hidrocarburi aromatice	30,725	70
din care: alchilbenzeni	6,3	7
naftaline	0,8	12
acenaftene-benzidani	3,3	11
fenantreni	11,365	11
pireni	2,3	9
criseni	0,06	9
Compuşi cu sulf	0,275	4
din care: benzotiofeni	0,025	1
dibenzotiofeni	0,25	3
Total componenţi	100,00	162

Tabelul 7

CORELAŢII ÎNTRE PROPRIETĂŢILE FIZICO-CHIMICE ALE FRACŢIUNILOR DE ULEI DE ŞIST HIDROGENAT

Ecuaţia de regresie	Abaterea medie pătratică	Coeficient complex de corelaţie
$\log M/(n_D^{20} - d_4^{20}) = 2{,}049 + 0{,}0017 \cdot i$	0,0265	99,07
$H_S = 640{,}29 - 91{,}837 \cdot C/H$	0,0953	98,20
$C/H = 0{,}0015 \cdot M + 5{,}9274$	0,0310	98,13
$R_T = 0{,}016 \cdot A + 0{,}4557$	0,1832	98,10
$\log (10 \cdot d_4^{20}) = 0{,}005 \cdot V - 0{,}9$	0,0028	98,50
$H = 1{,}5303 \cdot \log M + 17{,}0849$	0,0727	97,24
$P_A = 114{,}1283 \cdot \log M - 198{,}0632$	3,5315	98,66
$P_A = 1005{,}6704 - 69{,}2848 \cdot H$	2,0362	99,56
$n_D^{20} = 2{,}4486 - 0{,}0724 \cdot H$	0,0043	98,21
$M = 3{,}1574 \cdot V + 106{,}928$	2,3006	97,61

Unde: M = masa moleculară; n_D^{20} = indicele de refracţie; d_4^{20} = densitatea; t = temperatura medie volumetrică PRF, °C; H_S = hidrocarburi saturate determinate cromatografic, % vol.; C, H = conţinutul de carbon şi hidrogen, %gr.; R_T = numărul total de cicluri după analiza n.d.M.; A = conţinutul de hidrocarburi aromatice, %vol; V = volum distilat pe curba PRF, % vol.; P_A = punct de anilină, °C. Metodele de analiză sînt aceleaşi cu cele din tabelul 3.

hidrocracare, precum şi saturării hidrocarburilor olefinice.

Fracţiunea de benzină, i-180°C se caracterizează printr-un conţinut ridicat de hidrocarburi naftenice (32,5%vol) şi aromatice (19,4vol) şi coborît de parafinice (47,5%vol), în comparaţie cu benzinele din ţiţei unde acestea variază astfel: naftenice 17—28% vol., aromatice 10—11% vol., şi parafinice 60—70% vol.; Conţinutul de azot este de circa trei ori mai mare decît la benzinele din ţiţei (12 p.p.m., g. faţă de 3—4 p.p.m., g.).

Fracţiunea 180—260°C se caracterizează printr-un conţinut ridicat de hidrocarburi saturate (circa 72% vol), iar hidrocarburile aromatice sînt în jur de 27% vol., cu un ciclu aromatic în moleculă şi o temperatură de curgere coborîtă.

Fracţiunea 260—360°C conţine un procent de circa 61% vol. hidrocarburi saturate, restul fiind hidrocarburi aromatice cu unul şi două cicluri în moleculă, temperatură de congelare de + 3°C şi un indice Diesel de peste 57.

Fracţiunea ce distilă peste 360°C se caracterizează printr-un conţinut ridicat de hidrocarburi parafinice ($\%C_P = 72{,}9$), ceea ce conferă o temperatură de curgere ridicată, + 36°C. Conţinutul de parafină liberă este de 24,5%gr. cu un punct de topire de 51,5°C, indicînd o structură de tip izoparfinica.

Fracţiunea 68—500°C dintr-un ulei de şist de Anina hidrogenată, fiind similară ţiţeiului, poate fi prelucrată în orice combinat petrochimic din ţara noastră.

Bibliografie

1. SAVU, C. I., Teza de doctorat. Studiu chimic al hidrotratării unor uleiuri minerale. IPG Ploieşti, 1976.
2. SAVU, C. I. şi ŢUNESCU, R. C., Buletin IPG, 3, XXIII, P. 36—42, Ploieşti, 1976.
3. SAVU, C. I. şi ŢUNESCU, R. C. Rev. Chim., 29, nr. 9, p. 822—824, Bucureşti, 1978.
4. FERRERO, E. P. şi NICHOLS, D. T., Analyses of 169 Crude Oils from 122 Foreign Oil fields. Bureau of Mines. IC 8542.

Intrat în redacţie: 20. III. 1980

* * *

ALFRED SZABO

Studiul reducerii catalizatorilor MoO_3—Fe_2O_3 prin termogravimetria de sorbție

C.Z. 66.097,1:66.091.1

În lucrare se prezintă rezultatele cercetării privind comportarea la reducerea cu alcool metilic a unor catalizatori MoO_3—Fe_2O_3 în sistem dinamic și static. S-a stabilit pierderea de greutate la reducere precum și energia de activare a procesului, rezultate care indică drept cea mai activă fază în reacția de reducere, faza de molibdat feric. De asemenea rezultatele confirmă pentru procesul de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, mecanismul redox prin intermediul oxigenului din rețeaua catalizatorilor.

The reduction of MoO_3—Fe_2O_3 catalysts in methanol medium, using both static and flow systems has been studied. Examining the weight loss of the catalysts under reduction conditions as well as the activation energy, it was found that ferric molybdate was the most active state of the catalysts. The experimental data also showed that the oxidation of methanol to formaldehyde occurred by a redox mechanism in which the oxygen of the lattice was involved.

В работе представлены результаты исследования поведения некоторых катализаторов MoO_3 — Fe_2O_3 при восстановлении метанолом в динамической и статической системе. Определены потеря в весе при восстановлении и энергия активации. На основе этих данных установлено, что молибдат железа является наиболее активной фазой в реакции восстановления. Кроме того, полученные результаты подтверждают механизм редокс посредством кислорода из решетки катализаторов в случае окисления метанола на формальдегид.

Diversitatea și complexitatea proceselor de oxidare catalitică fac dificilă elaborarea unei teorii generale a oxidării catalitice. Cu toate acestea sînt observate anumite trăsături comune, ca de exemplu variația compoziției de fază și a acidității catalizatorilor [1—5] în timpul funcționării, fapt care este pus în legătură cu mecanismul acțiunii lor în aceste procese.

În scopul aprofundării studiului privind mecanismul procesului de oxidare catalitică a alcoolului metilic la aldehidă formică [6—8], în această lucrare s-a cercetat comportarea unor catalizatori pe bază de MoO_3—Fe_2O_3 în etapa de reducere, în scopul de a stabili natura oxigenului care participă în reacție.

Partea experimentală

Catalizatorii selectați pentru studiul propus sînt prezentați în tabelul 1. Prepararea catalizatorilor precum și studiul proprietăților lor catalitice și fizice, fac obiectul unor lucrări anterioare [9—11].

Dr. ing. ALFRED SZABO, Institutul politehnic, București, Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

Nr. cat.	Compoziția chimică, %		
	MoO_3	Fe_2O_3	Bi_2O_3
1	85,48	14,52	—
2	72,97	27,03	—
3	52,25	5,52	42,23

Pentru studiul reducerii și reoxidării unor catalizatori oxizi se poate adapta termogravimetria de sorbție utilizată în general în studii de adsorbție mai complexe [12]. Microbalanța folosită pentru determinări (fig. 1) utilizează o serie de elemente mecanice ale modelului prezentat de Rhodin [13] și sistemul balanțelor simetrice. Domeniul de utilizare a microbalanței este de la o diferență de greutate de 0,05 mg pînă la 10,00 mg. În principiu funcționarea microbalanței este următoarea. Raza de lumină care traversează sistemul optic pleacă de la becul (1) și oglinda concavă (2) prin fanta (3), trece prin lentila concavă (4) și după reflexii multiple pe oglinda prismatică (6) și oglinda plană (5) legată solitar de brațul balanței ajunge la celula fotoelectrică (7). Dacă greutatea probei (8)

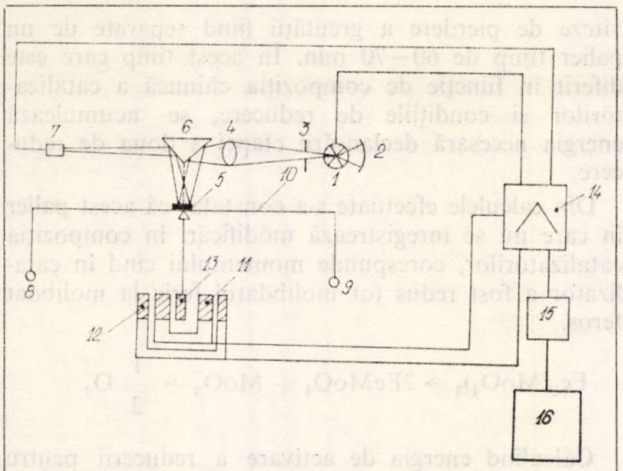


Fig. 1. Schema de funcţionare a microbalanţei electronice:

1 — bec; *2* — oglindă concavă; *3* — fantă; *4* — lentilă concavă; *5* — oglindă plană; *6* — oglindă prismatică; *7* — celulă fotoelectrică; *8* — probă; *9* — tara; *10* — braţul balanţei; *11*, *12* — electromagneţi de reglare; *13* — magnet permanent; *14* — sistem electronic de reglare şi comandă; *15* — adaptor; *16* — înregistrator.

variază, tara (9) rămînînd constantă, braţul balanţei (10) iese din poziţia de echilibru orizontală. Sistemul electronic de amplificare şi comandă (14) este astfel acordat încît va comanda întotdeauna reechilibrarea balanţei prin electromagneţii (11—12) şi magnetul permanent (13). Curentul folosit pentru reechilibrarea balanţei este înregistrat de un milivoltmetru înregistrator (16) prin adaptorul (15) ca o scădere sau creştere în greutate a probei.

Schema instalaţiei adaptată pentru măsurători este prezentată în figura 2. Instalaţia cuprinde pe lîngă microbalanţa electronică un agregat de vacuum înaintat (10^{-6} torr), un sistem de răcire utilizînd azot lichid cu recirculaţie automată ataşabil cînd este nevoie şi un sistem de dozare. Pentru determinările efectuate la temperaturi superioare temperaturii ambiante, se utilizează un cuptor electric, temperatura fiind măsurată cu ajutorul unor termocuple Pt-PtRh şi înregistrate la un milivoltmetru înregistrator. Presiunea în sistem se măsoară cu un vaccuumetru Penning-Pirani. Diferenţele de presiune în cazul adăugării unor substanţe au fost măsurate cu un manometru cu mercur, ataşat instalaţiei prin linia cu şlifuri.

Măsurătorile au fost efectuate asupra unor tablete subţiri, de aproximativ 100—200 mg greutate, în regim static la vacuum şi în regim dinamic la presiune atmosferică. După introducerea probei în sistem s-a înregistrat greutatea iniţială. Degazarea probei s-a efectuat timp de 12 ore la temperatura de 350°C şi presiunea de 10^{-5} torr. După stabilizarea probei astfel tratate s-a început reducerea cu alcool metilic la 300°C. Din fiola cu alcool metilic pur şi uscat prin sistemul de dozare se introduce alcool metilic în trepte pînă la reducerea totală a probei. Cantitatea de alcool metilic adăugat se determină măsurînd volumul său cu ajutorul sistemului de dozare, precum şi a temperaturii şi presiunii în sistem. După fiecare doză, se evacuează aldehida formică formată şi se menţine proba la un vacuum de 10^{-4} torr timp de 30 min. Simultan cu reducerea cu alcool metilic se înregistrează scăderea în greutate a probei de catalizator. Reoxidarea probei s-a făcut în acelaşi mod, cu oxigen pur şi lipsit de umiditate. Aceleaşi determinări au fost efectuate şi în sistem dinamic la presiunea atmosferică.

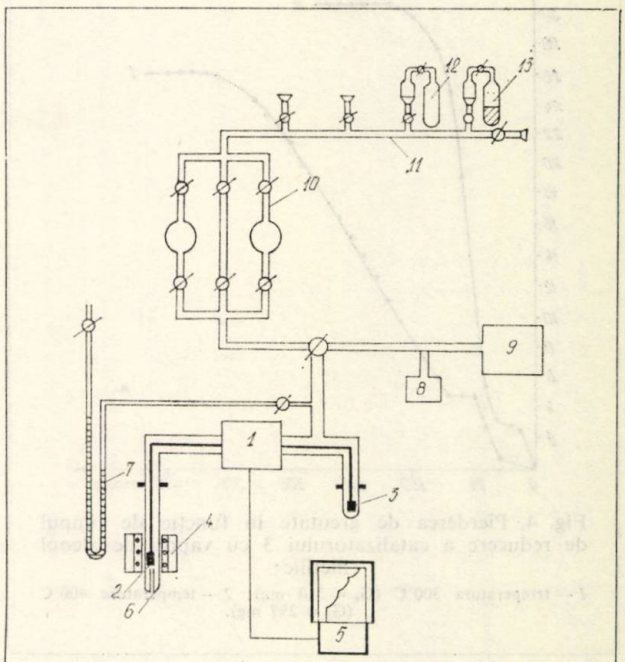


Fig. 2. Schema instalaţiei de termogravimetrie de sorbţie.

1 — balanţa; *2* — proba; *3* — tara; *4* — cuptor electric; *5* — milivoltmetru înregistrator; *6* — teacă termocuplu; *7* — manometru; *8* — vacuumetru; *9* — agregat de vacuum înaintat; *10* — linii de dozare; *11* — linie de racord; *12* — fiolă cu oxigen; *13* — fiolă cu alcool metilic.

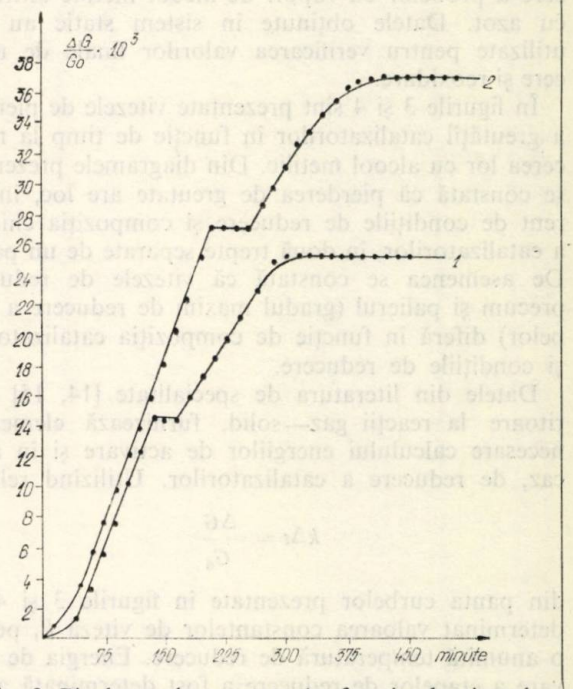


Fig. 3. Pierderea de greutate în funcţie de timpul de reducere a catalizatorilor cu vapori de alcool metilic la 300°C:

1 — catalizator 1 (G_0 = 274,5 mg); *2* — catalizator 2 (G_0 = 289,5 mg)

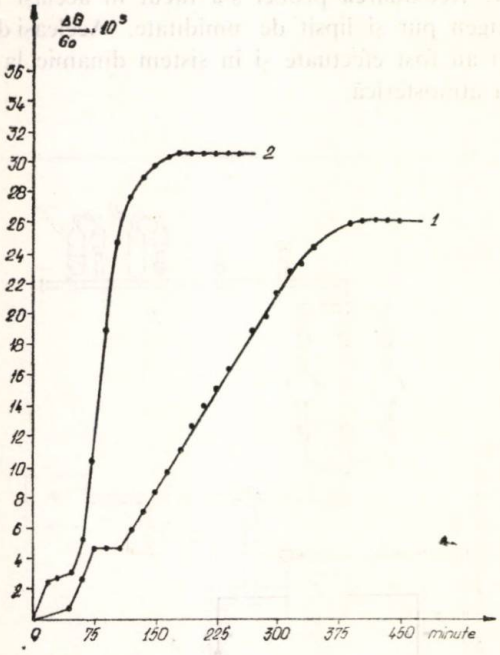


Fig. 4. Pierderea de greutate în funcţie de timpul de reducere a catalizatorului 3 cu vapori de alcool metilic:
1 — temperatura 300°C (G_0 = 310 mg); *2* — temperatura 400°C (G_0 = 297 mg).

Rezultate şi discuţii

Pentru a urmări transformările pe care le suferă catalizatorul în cazul unei reduceri la 300°C s-au selectat datele obţinute în sistem dinamic de reducere a probelor cu vapori de alcool metilic antrenaţi cu azot. Datele obţinute în sistem static au fost utilizate pentru verificarea valorilor finale de reducere şi reoxidare.

În figurile 3 şi 4 sînt prezentate vitezele de pierdere a greutăţii catalizatorilor în funcţie de timp la reducerea lor cu alcool metilic. Din diagramele prezentate se constată că pierderea de greutate are loc, indiferent de condiţiile de reducere şi compoziţia chimică a catalizatorilor, în două trepte separate de un palier. De asemenea se constată că vitezele de reducere, precum şi palierul (gradul maxim de reducere a probelor) diferă în funcţie de compoziţia catalizatorilor şi condiţiile de reducere.

Datele din literatura de specialitate [14, 15] referitoare la reacţii gaz—solid, furnizează elementele necesare calculului energiilor de activare şi în acest caz, de reducere a catalizatorilor. Utilizînd relaţia:

$$k\Delta t = \frac{\Delta G}{G_0}$$

din panta curbelor prezentate în figurile 3 şi 4 s-a determinat valoarea constantelor de viteză k, pentru o anumită temperatură de reducere. Energia de activare a etapelor de reducere a fost determinată avînd în vedere relaţia exponenţială cunoscută între constanta de viteză şi inversul temperaturii absolute.

În prima parte a reducerii, viteza de pierdere de greutate (pierdere de oxigen) este mai mare, cele două viteze de pierdere a greutăţii fiind separate de un palier timp de 60—70 min. În acest timp care este diferit în funcţie de compoziţia chimică a catalizatorilor şi condiţiile de reducere, se acumulează energia necesară declanşării etapei a doua de reducere.

Din calculele efectuate s-a constatat că acest palier în care nu se înregistrează modificări în compoziţia catalizatorilor, corespunde momentului cînd în catalizator a fost redus tot molibdatul feric la molibdat feros.

$$Fe_2(MoO_4)_3 \rightarrow 2FeMoO_4 + MoO_3 + \frac{1}{2} O_2$$

Calculînd energia de activare a reducerii pentru această etapă, s-a obţinut valoarea de 10 kcal/mol.

Reducerea avansează şi peste această valoare, iar din fazele existente în catalizator în acest moment este mai probabilă reducerea în continuare a MoO_3, deoarece reducerea $FeMoO_4$ la $FeMoO_3$ se realizează în condiţii mai drastice [16, 17]. Avînd în vedere datele de literatură s-a considerat că procesul continuă prin reducerea oxidului de molibden, formîndu-se în catalizatori oxizi nestochiometrici care conţin ioni Mo^{6+} şi Mo^{5+} sau Mo^{5+} şi Mo^{4+}. Această afirmaţie este suportată de rezultatele obţinute prin studii de raze X [18], prin care s-au identificat astfel de oxizi şi spectroscopie RES, catalizatorii reduşi prezentînd un semnal care a fost atribuit ionilor Mo^{5+} [19]. Viteza de reducere a catalizatorilor în această porţiune este ceva mai scăzută, iar energia de activare puţin mai ridicată, ea fiind 11 kcal/mol.

În condiţiile de lucru menţionate are loc numai reducerea parţială a oxidului de molibden obţinîndu-se un palier peste care reducerea catalizatorului nu mai avansează. Curba 2 din figura 4 arată că odată cu creşterea temperaturii, viteza de reducere creşte, devenind predominantă viteza etapei a doua, ceea ce arată că la această temperatură chiar înainte de a se reduce tot molibdatul feric începe reducerea oxidului de molibden. Energia de activare şi în acest caz este de 11 kcal/mol.

Reoxidarea cu oxigen a catalizatorilor conduce la o creştere a greutăţii probei (încorporare de oxigen) atingîndu-se în final greutatea iniţială a probei.

Aceste rezultate indică drept cel mai activ compus în reacţia de reducere, faza de molibdat feric, confirmînd rezultatele obţinute cu ajutorul spectroscopiei M ö s s b a u e r [20, 21].

Cunoscut fiind faptul că reacţia de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică pe catalizatori oxizi, are loc în prezenţa alcoolului metilic şi oxigenului din aer, în nici un caz nu va fi depăşită prima treaptă de reducere a catalizatorului, reoxidarea lui realizîndu-se instantaneu pe seama oxigenului. Deci pentru reducerea catalizatorilor cu alcool metilic şi reoxidarea lor cu aer, se poate propune următorul mecanism:

$$\text{molibdat feric} + CH_3OH \rightarrow \text{molibdat feros} + CH_2O + H_2O$$

$$\text{molibdat feros} + O_2 \rightarrow \text{molibdat feric}$$

În concluzie se poate afirma că reacţia de oxidare a alcoolului metilic la aldehidă formică, cuplul molibdat feric — molibdat feros, joacă rolul de agent de transfer de oxigen, reacţia avînd loc pe seama oxigenului din reţeaua catalizatorului.

Bibliografie

1. KRÎLOV, O. V. şi MARGOLIS, L. Ya., Kinetika i Kataliz, **11**, 1970, p. 432.
2. HABER, J., Proc. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum 1973. Climax Molybdenum Co, London, 1974, p. 146.
3. TRIFIRO, F., CAPOTO, G. şi VILLA, P. L., Proc. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, 1973. Climax Molybdenum Co. London 1974, p. 169.
4. DIXON, J. K. şi LONGFIELD, J. E., Catalysis, **7**, 1960, p. 231.
5. VILLA, P. L., SZABO, A., TRIFIRO, F. şi CARBUCICCHIO, M., J. Calatysis, **47**, 1977, p. 122.
6. POPESCU, A., SZABO, A. şi FINK, P., Rev. Roum. Chim., **17**, 1972, p. 511.
7. SZABO, A., Rev. Chim. **23**, nr. 9, 1972, p. 550.
8. SZABO, A. şi POPOVICI, D., Rev. Chim. **26**, nr. 11, 1975, p. 912.
9. POPESCU, A., SZABO, A. şi NICOLESCU, I. V., Rev. Chim. **17**, nr. 10, 1966, p. 602.
10. POPESCU, A., SZABO, A., IONESCU, A. şi ANGHEL, D., Rev. Roum, Chim., **16**, 1971, p. 81.
11. POPESCU, A., SZABO, A., IONESCU, A. şi STĂNCULESCU, A., Analele Univ. Bucureşti. Ser. St. Naturii. Chimie, **16**, (2), 1967, p. 9.
12. LOOS, L., MEUSEL, N., HENDRICH, J. şi FINK, P., WISS. Z. Fr. SCHILLER Univ. Jena, **20**, 1971, p. 217.
13. RHODIN, T. N., Adv. Catalysis, **5**, 1953, p. 40.
14. BAASEL, W. şi STEVENS, F. W., Ind. Eng. Chem. Int. Ed., **53**, 1961, p. 485.
15. MASOTH, F. E. şi SCARPIELLO, D. A., J. Catalysis, **21**, 1971, p. 225.
16. TRIFIRO, F., DeVECCHI, V. şi PASQUON, I., J. Catalysis, **15**, 1969, p. 8.
17. HABER, J., JENAS, J. şi BERAK, J., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., **21**, 1973, p. 471.
18. SZABO, A., Teză de Doctorat 1973, Universitatea Bucureşti.
19. SZABO, A., Rev. Chim. **28**, nr. 5, 1977, p. 429.
20. POPESCU, A., SZABO, A. şi HOBERT, H., Rev. Roum. Chim. **16**, 1971, p. 869.
21. POPESCU, A., SZABO, A. şi ARNOLD, D., Rev. Roum. Chim. **16**, 1971, p. 1885.

Intrat în redacţie: 1.II.1980

* * *

recenzie

* * * Industrial Crystallization '78. **Cristalizarea industrială '78.** Editori, E. J. De Jong şi S.J. Jancič, Ed. North Holland, Amsterdam, New York, Oxford, 1979.

În carte sînt prezentate lucrările celui deal şaptelea „Simpozion internaţional de cristalizare industrială" organizat de Federaţia Europeană de Inginerie Chimică la Varşovia în 1978. Volumul cuprinde textul integral a peste 80 lucrări selectate pentru prezentarea în cele 5 sesiuni ale simpozionului, la care se adaugă încă aproape 40 lucrări publicate în formă prescurtată.

Deşi într-un domeniu interdisciplinar activ, aşa cum este cristalizarea din soluţii, este greu, dacă nu imposibil, să se găsească criterii de clasificare, tematicile generale reflectă într-o manieră acceptabilă efortul ştiinţific şi stadiul practicii industriale. Urmărind în linii mari ordinea prezentării, materialul este grupat în cinci capitole: Nucleaţia, Creşterea cristalelor şi rolul impurităţilor, Hidrodinamica cristalizoarelor industriale, Date experimentale şi proiectarea aparatelor de cristalizare, Experienţa industrială în procesele de cristalizare. Fiecare capitol este precedat de o trecere în revistă a celor mai recente realizări, într-o formă generalizată şi de perspectivă a întregului cîmp de investigaţie.

Specialişti din cele mai distinse colective, care activează în cercetarea şi proiectarea proceselor de cristalizare, au întocmit rezumatele, care uşurează înţelegerea contribuţiei fiecărei lucrări şi întregesc cadrul general al subiectului abordat.

În prima secţiune „Nucleaţia", atenţia autorilor a fost concentrată asupra nucleaţiei secundare şi în special asupra mecanismului şi cineticii creşterii nucleelor formate în prezenţa fazei solide. Trei lucrări abordează subiecte mai puţin frecvente în literatura de specialitate: nucleaţia asociată cu schimbarea structurii cristaline a substanţei cristalizate.

Secţiunea a doua grupează lucrări consacrate descifrării rolului impurităţilor în procesele de creştere a cristalelor şi descrierii matematice a fenomenului în sisteme industriale. Se pare că cercetarea acestui subiect particular, cu toate dificultăţile experimentale implicate, oferă un cîmp aplicativ larg şi continuă să polarizeze în jurul său forţe din ce în ce mai însemnate.

Părţile a treia şi a patra cuprind lucrările orientate către modelarea şi descrierea particularităţilor de funcţionare a diverselor tipuri de cristalizoare industriale. De asemenea, sînt descrise metodele de determinare a datelor cinetice, de transfer de masă şi transfer termic utile direct sau indirect în proiectarea aparatelor de cristalizare. Un loc aparte îl ocupă discutarea problemelor de optimizare a geometriei sistemelor cu recirculaţia suspensiei, precum şi a celor privind stabilitatea în funcţionare a acestora.

Rezumatele semnate de J. R. Bourne, A. D. Randolph, J. Nvylt, J. W. Mullin şi M. A. Larson sistematizează elementele generale de inginerie tehnologică şi se constituie ca un ghid în cercetarea experimentală şi proiectarea sistemelor de cristalizare.

Tehnologiile concrete de cristalizare aplicate în industria anorganică, însoţite de detalii asupra particularităţilor exploatării intensive şi de lungă durată la scara industrială a utilajelor de cristalizare, fac obiectul lucrărilor din secţiunea a cincea. Pentru a ilustra diversitatea subiectelor prezentate pot fi citate lucrările referitoare la funcţionarea cristalizoarelor şi optimizarea fazei de cristalizare în procesele de desalinizare, de separare a carnalitului, de fabricare a acidului fosforic şi a fosfatului diamoniacal sau de peletizare a hidroxidului de aluminiu.

În finalul volumului, lucrările reproduse în forma prescurtată acoperă un spectru larg de preocupări directe sau în domenii conexe cristalizării industriale.

Publicarea acestor lucrări, lărgeşte orizontul cititorului şi aduce în faţa sa imaginea completă a stadiului, nivelului şi direcţiilor de abordare a cercetării ştiinţifice în problemele de cristalizare.

L. FILIPESCU

ROMANO CIUPE

Determinarea unor vapori organici din aer prin gaz—cromatografie

C.Z. 543.544.25:547

Lucrarea prezintă o metodă de recoltare și de determinare gaz-cromatografică simultană a unor poluanți industriali ca: hexan, heptan, acetonă, metil-etil-cetonă, benzen, toluen, alcool butilic și xilol; pentru recoltare se propune un cartuș adsorbant conținînd 150 mg cărbune activ prin care se aspiră între 0,1—10 litri aer. Desorbția vaporilor se realizează termic printr-un dispozitiv creat în acest scop legat direct la gaz-cromatograf. Metoda este experimentată în industria de prelucrare a lemnului și de emailare a conductorilor electrici.

A method for the simultaneous sampling and gas chromatographic determination of some industrial contaminants such as hexane, heptane, acetone, methylethyl ketone, benzene, toluene, butyl alcohol and xylol, is presented. For the sampling it is suggested an adsorbing cartridge containing 150 mg active carbon through which it is absorbed between 0.1 and 10 l air. The desorption of the vapours is effectuated thermally by a device directly connected to the gas chromatograph. The method si experimented in the industry for wood working and enamelling of electric wires.

Описывается метод отбирания проб и газхроматографического определения одновременно нескольких промышленных загрязняющих веществ, таких как гексан, гептан, ацетон, метил-этилкетон, бензол, толуол, бутиловый спирт и ксилол. Для отбирания проб предлагается абсорбционный патрон, содержащий 150 мг активированного угля через который всасывается 0,1—10 л воздуха. Десорбция паров осуществляется термически в специальное приспособление, связанное с газхроматографом. Метод экспериментировался в деревоперерабатывающей промышленности и при эмалировании электропроводников.

Vaporii organici sînt prezenți în general ca poluanți ai atmosferei zonelor de fabricare a lacurilor, medicamentelor, materialelor plastice etc., precum și în procesul vopsirii din industria prelucrării lemnului. Reglementarea sanitară a concentrației poluanților din atmosfera industrială, în conformitate cu exigențele menținerii unei stări de sănătate neafectate, a condus la adaptarea unor tehnici de determinare facilă a acestora, prezenți în concentrații mici (mg/m^3).

Gaz-cromatografia (GC) s-a impus prin capacitatea de separare a componentelor multiple din probele de aer [1]. Fazele preliminare analizei GC, recoltarea și concentrarea probelor de aer, conținînd vaporii organici prezintă dificultăți a căror soluționare sau reducere constituie un obiectiv de larg interes [2].

Actualmente se poate considera adsorbția componentelor organice volatile pe adsorbanți solizi ca tehnică larg acceptată în recoltarea probelor respective de aer [1, 3, 4, 8].

Acest lucru reprezintă un pas hotărîtor în uniformizarea metodologiei de abordare a determinării unor componente volatile din aer, fapt ilustrat prin larga utilizare a Tenax GC [10] și a cărbunelui activ [11], ca adsorbant la identificarea și determinarea unui mare număr de componente organice din mediu.

Desorbția componentelor organice de pe adsorbantul solid în scopul analizării lui prin GC este de două feluri: desorbția cu ajutorul unui solvent, sulfura de carbon și desorbția termică directă, descrisă sub diferite variante [5, 8, 9].

Caracteristicile superioare ale metodei de analiză a poluanților organici volatili prelevați prin adsorbție și analizate la GC este atestată de acceptarea acesteia ca metodă oficială în mai multe state la determinarea a peste 200 poluanți, organici volatili ai aerului, prin utilizarea următorilor adsorbanți: cărbune activ, silicagel, tenax, aluminiu [11, 18].

Prelevarea probelor gazoase din aer, ca primă fază în determinarea concentrației componentelor, este realizată prin procedeul, actualmente larg acceptat, al cartușului adsorbant închis (adoptat la procedeul NIOSH — OSHA) [11]. Desorbția componentelor de pe adsorbantul din cartuș se realizează cu sulfură de carbon. Acest cartuș prezintă dezavantajul unei utilizări unice, precum și necesitatea extragerii cu solvent a probelor de pe adsorbantul conținut în cartuș după evacuarea lui.

Chim. ROMANO CIUPE, Institutul de igienă și sănătate publică, Cluj-Napoca.

În scopul înlăturării acestor neajunsuri, în această lucrare se prezintă un cartuş de adsorbţie reutilizabil din care componentele de vapori organici se introduc printr-un dispozitiv creat în acest scop, direct în GC, în urma unei desorbţii termice.

Partea experimentală

a. *Cartuşul* adsorbant a fost confecţionat dintr-un tub de sticlă Pyrom Turda cu lungimea de 75 mm şi diametrul interior de 3 mm în a cărui zonă de mijloc s-au introdus 150 mg cărbune activ granulat (MERK-9631,35—50 mesh), între două zone cu vată de sticlă (fig. 1).

Cartuşul adsorbant se activează iniţial prin încălzirea la 225°C. Concomitent se trece un curent de azot de 2 l/min, după care se închid capetele cu dopuri adecvate. Cartuşul astfel pregătit este utilizabil timp nelimitat.

b. *Dispozitivul* de desorbţie termică a probelor din cartuş direct în GC [16] a fost ataşat la GC prin intermediul unui ventil cu 6 căi (by-pass) şi este reprezentat în figura 2.

Dispozitivul cuprinde un corp încălzitor, în interiorul căruia este introdus în secţiunea longitudinală cartuşul adsorbant.

Legătura cartuşului cu ventilul de introducere în GC se realizează prin două braţe tubulare. Introducerea şi scoaterea cartuşului se realizează prin îndepărtarea braţelor, strînse de arcul spiral [4].

Iniţial corpul încălzit se calibrează în funcţie de voltajul autotransformatorului AT-8 cu ajutorul unui termometru astfel încît să se realizeze o temperatură constantă de 190°C.

c. *Recoltarea.* Studii efectuate asupra unor cărbuni activi [18] au stabilit următorii parametri optimi de utilizare: debitul de aer = 0,10 l/min şi cantitatea maximă de aer adsorbit 10,3 la o cantitate de cărbune de 150 mg în cartuş.

Eficienţa desorbţiei termice directe prin dispozitivul creat în acest scop [18] a fost studiată la temperatura de 90°C, comparativ cu injecţia directă a gazului, conţinînd amestecul componenţilor organici volatili.

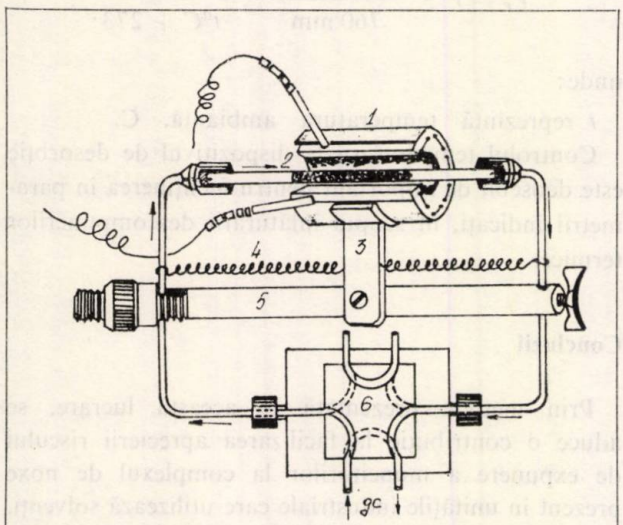


Fig. 1. Dispozitiv pentru introducerea probelor desorbite din cartuşul adsorbant în gaz-cromatograf: *1* — corp încălzitor; *2* — cartuş adsorbant; *3* — corp susţinere; *4* — spirală; *5* — bară de susţinere; *6* — by-pass.

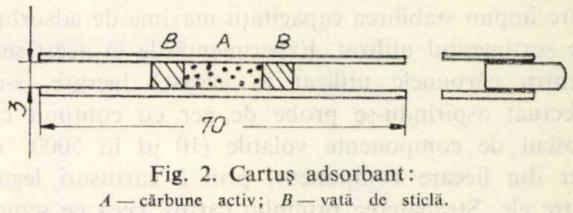


Fig. 2. Cartuş adsorbant: *A* — cărbune activ; *B* — vată de sticlă.

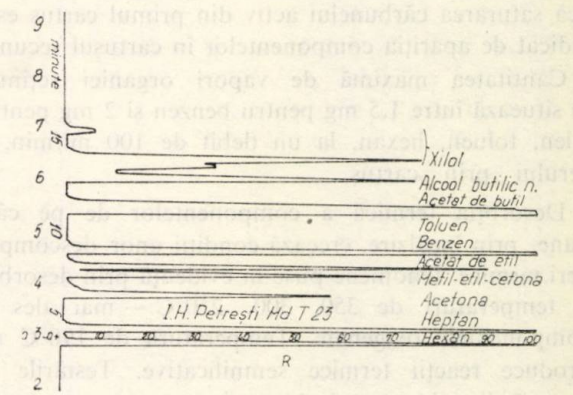


Fig. 3.

d. *Parametrii gaz-cromatografici.* Aparat: Fractovap 2450 Carlo Erba — echipat cu detector cu ionizare în flacără. Coloana: oţel inox, lungimea 5 m cu diametrul de 6×4 mm. Faza staţionară: 10% SP-1000 pe Chromosorb WAW DMCS — 100—200 mesh. Temperatura coloanei: programat: 5 minute izoterm 100°C; 100—160°C pe minut, detector 220°C, vaporizor 200°C. Gaz-purtător, azot cu debitul de 30 ml/min. Presiunea N_2 = 2,2 atm. Gaze auxiliare: hidrogen 0,5 atm, aer 1,0 atm.

e. *Modul de lucru.* Concentraţia-etalon în aer a componentelor de analizat s-a realizat într-o incintă din sticlă avînd volumul de 5 litri, termostatat, cu posibilităţi de injectare a amestecului complex şi prelevare a probei de aer printr-un sept din cauciuc şi polietilenă. Cu ajutorul unei pompe de volum mic (CHARLES AUSTEN : DIMAX-2) se aspiră prin cartuşul adsorbant un volum de 100 ml aer din incinta de etalonare cu un debit de 0,1 l/min.

Desorbţia termică a probei adsorbite se realizează introducînd cartuşul în dispozitivul adaptat la GC (fig. 2). După introducerea cartuşului se realizează următorul program: 2 min încălzirea cartuşului în dispozitiv la 190°C, 25 secunde introducerea probei prin comutarea by-passului, în acest moment declanşîndu-se programul de temperatură a GC.

Se obţine o cromatogramă (fig. 3) cu separarea remarcabilă a celor 10 componente, excepţie făcînd toluenul de acetatul de butil.

Rezultate şi discuţii

Pentru adsorbţia din aer a vaporilor organici de hexan, heptan, metil etil cetonă, acetonă, acetat de etil, benzen, toluen, xilol este stabilită eficienţa maximă a cărbunelui activ [7, 18].

Între varietățile de cărbune activ apar diferențe care impun stabilirea capacității maxime de adsorbție pe sortimentul utilizat. Experimentările în acest sens pentru cărbunele utilizat în această lucrare, s-au efectuat aspirîndu-se probe de aer cu conținut cunoscut de componente volatile (10 μl în 5000 ml aer din fiecare component) prin 2 cartușuri legate între ele. Străbaterea primului cartuș, ceea ce semnifică saturarea cărbunelui activ din primul cartuș este indicat de apariția componentelor în cartușul secund.

Cantitatea maximă de vapori organici reținuți se situează între 1,5 mg pentru benzen și 2 mg pentru xilen, toluen, hexan, la un debit de 100 ml/min, a aerului prin cartuș.

Desorbția termică a componentelor de pe cărbune, prin încălzire, creează condiții unor descompuneri termice, fenomene puse în evidență prin desorbții la temperaturi de 350, 300, 250°C — mai ales la componentele oxigenate. Temperatura de 190°C nu produce reacții termice semnificative. Testările în această direcție s-au efectuat prin compararea cromatogramelor obținute prin injecție directă a amestecului și cele prin desorbție termică.

Eficiența adsorbției și desorbției de cartuș s-a studiat efectuîndu-se cîte opt determinări directe ale amestecului de gaz din incinta de etalonare și prin cartuș. Aceste valori au fost raportate la valorile calculate din volumele de etalonare. Rezultatele au fost trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORI ALE CONCENTRAȚIEI UNOR VAPORI ORGANICI CALCULATE, DETERMINATE PRIN INJECȚIE DIRECTĂ ȘI PRIN CARTUȘ ADSORBANT

Nr. crt.	Componentele	Valoarea calculată, mg/l	Injecție directă, mg/l	Cartuș adsorbant, mg/l	Diferența între injecție și cartuș adsorb., %
1	Hexan	0,33	0,37	0,34	9
		0,66	0,72	0,68	6
		0,99	1,09	1,03	6
2	Heptan	0,34	0,37	0,35	8
		0,68	0,75	0,70	7
		1,20	1,34	1,28	5
3	Acetona	0,39	0,45	0,41	0
		0,79	0,86	0,83	3
		1,18	1,23	1,20	3
4	Metiletil-cetonă	0,40	0,45	0,41	10
		0,81	0,88	0,83	6
		1,21	1,35	1,28	6
5	Acetat de etil	0,45	0,47	0,43	8
		0,90	0,91	0,88	3
		1,35	1,37	1,33	3
6	Benzen	0,44	0,52	0,46	14
		0,88	0,93	0,90	3
		1,32	1,43	1,38	4
7	Toluen	0,43	0,48	0,44	9
		0,87	0,94	0,90	5
		1,30	1,46	1,36	8
8	Xilol	0,43	0,48	0,46	2
		0,86	0,93	0,90	3
		1,29	1,36	1,30	5

Cartușele adsorbante, după desorbția termică realizată în scop analitic sînt reutilizabile, fără o reactivare suplimentară. În acest scop se vor păstra cu capetele închise.

Determinările cantitative se realizează prin efectuarea unei curbe-etalon, utilizînd incinta în care se injectează cantități diferite din amestecul de solvenți care prezintă interes. În lucrare s-au utilizat cantitățile redate în tabelul 1.

Tabelul 2

TIMPII DE REȚINERE ABSOLUȚI AI COMPONENTELOR STUDIATE

Nr. crt.	Componentele	Timpul de reținere, min
1	Hexan	3,4
2	Heptan	4,2
3	Acetonă	6,1
4	Metiletilcetonă	7,4
5	Acetat de etil	7,8
6	Benzen	8,8
7	Toluen	11,0
8	Alcool butilic	12,9
9	Xilol (*o,m,p*-xilen)	13,7; 14,0; 15,6

Dozările s-au efectuat cu ajutorul unei seringi Hamilton de 50 μl. În calcul s-a ținut cont de densitățiile componentelor, precum și de corecția de temperatură și presiune în exprimarea volumului de aer recoltat: V este volumul de aer recoltat, iar V_r — volumul de aer recoltat corectat la 25°C și 760 mmHg.

$$V_r = V \times \frac{\text{pres. atm.}}{760\ \text{mm}} \times \frac{298}{t^0C + 273}$$

unde:

t reprezintă temperatura ambiantă, °C.

Controlul temperaturii la dispozitivul de desorbție este deosebit de important pentru menținerea în parametrii indicați, în scopul înlăturării descompunerilor termice.

Concluzii

Prin metoda prezentată în această lucrare, se aduce o contribuție la facilizarea aprecierii riscului de expunere a muncitorilor la complexul de noxe prezent în unitățile industriale care utilizează solvenți. S-au efectuat determinări experimentale în industria prelucrătoare a lemnului din Toplița, Cluj-Napoca, Dej, Gherla, Cehul-Silvaniei, precum și la emailarea conductorilor electrici-Zalău. Rezultatele

îndreptăţesc direcţia de dezvoltare a cercetărilor în sensul abordării unui număr crescut de noxe, precum şi de adsorbenţi utilizaţi. Determinarea mai multor noxe simultan deschide posibilitatea abordării locurilor de muncă din punct de vedere al poluării prin utilizarea indicelui cumulat, situaţii prezente în marea majoritate a industriilor enumerate.

Bibliografie

1. MUELLER, F. X., MILLER, A. J. Intern. Lab. iul-aug. 1974, p. 34.
2. KUPEL, R. E., A.I.H.A.J., 31, 1970, p. 225.
3. WEST, P. V. SENB., GILSON, N. A. Anal. Chem. 30, 1958 p. 1390.
4. OTTERSON, E. J., GUY, C. U. Trans 26 Ann. Meeting ACGIH 1964, p. 37.
5. CIUPE, R., Igiena XXI, 7, 1972, p. 425.
6. KUPEL R. E, Aihaj 1971, p. 32.
7. * * * Supelco Inc. Cromatography-Lipids Bulletin 744, A şi 769 A.
8. ZLAZKIS, A., LICHTENSTEIN, H. A., TISMBEE A, Cromatog. 6, p. 67, 197.
9. LIGON, M. V. Jr, JONNSON, R. L. Jr, Anal, Chem. 48, nr. 3, 1976, p. 481.
10. BURSEY, J. T., SMITH, D., BUNCH. J. E., WILLIAMS, R. N., BERKLEY R. E., Pollizzari E. D. Intern. Lab. ian-feb. 1978, p. 11.
11. * * * Applied Science Lab. Inc. Gas-chrom. Newsletter, 19, iul. 1978, p. 4.
12. WILKS, P. A., Amer. Lab., 5, nr. 12, 1973, p. 67.
13. DEBBRECH, F. J., Amer. Lab. 4, nr. 7, 1972 p. 48.
14. SALTZMAN, B. E., J. Assoc. Off. Anal. Chem 62, nr. 2, 1969 p. 214.
15. LIEBMAN, S. A., AMLSTROM D. H., SANDERS C., Intern. Lab. nov-dec. 1975.
16. CIUPE, R., BUD T., Brevet R.S.R. nr. 71965.
17. CIUPE, R., FĂGĂRĂŞAN, E., POP L., Rev. Chim. 28, nr. 6,1977, p. 575.
18. HILL, R. H. JR., MeCAMMON C.S., SAALWAECHTER, A. T., TEASS, A. W., WOODFIN, W. J., Anal Chem. 48, aug., 1976, p. 1995.

Intrat în redacţie: 23.II.1980

* * *

recenzie

* * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uranium. Supplement Volume **A1**: Uranium Deposits (1979); Supplement Volume **A2**: Isotopes (1980); Supplement Volume **C8**: Compounds with Fluorine (1980); Supplement Volume **C9**: Compounds with Chlorine, Bromine and Iodine (1979); Supplement Volume **E1**: Coordination Compounds (1979); Supplement Volume **E2**: Coordination Compounds, including Organouranium Compounds (1980). **Tratatul Gmelin de Chimie Anorganică. Uraniu. Volum suplimentar A 1: Depozite de uraniu** (1979); **Volum suplimentar A2: Izotopi** (1980); **Volum suplimentar C8: Compuşi cu fluor** (1980); **Volum suplimentar C9: Compuşi cu clor, brom şi iod** (1979); **Volum suplimentar E1: Compuşi coordinativi** (1979); **Volum suplimentar E2: Compuşi coordinativi, inclusiv compuşi uraniu-organici** (1980). Springer Verlag, Berlin.

Publicarea volumelor suplimentare din seria „Uraniu" a tratatului Gmelin a intrat într-o fază intensivă. Volumul de bază, apărut în 1936, cuprindea în 300 pagini totalitatea cunoştinţelor din vremea aceea despre uraniu, dar descoperirea fisiunii nucleare, trei ani mai tîrziu, a avut ca urmare acumularea unui volum uriaş de date despre acest element şi compuşii săi. Seria de volume suplimentare urmăreşte să aducă la zi sinteza literaturii despre uraniu şi este concepută în 5 părţi (cu mai multe volume pentru fiecare): **A** — date generale despre element; **B** — metalul şi aliajele sale; **C** — combinaţii; **D** — chimia soluţiilor apoase; **E** — combinaţii coordinative. În afară de volumele din titlu, au apărut pînă în prezent suplimentele **C1—C3**. Cînd seria va fi completă, în viitorul apropiat, volumele despre uraniu ale tratatului Gmelin vor constitui lucrarea de referinţă cea mai completă publicată pînă în prezent despre acest element şi o sursă definitivă de date.

Volumul suplimentar **A1** conţine informaţii importante despre depozitele de uraniu cunoscute în întreaga lume (cu excepţia ţărilor socialiste). Este interesant de remarcat că, spre deosebire de combustibilii fosili, uraniul are o distribuţie geografică mult mai largă, ceea ce pune într-o lumină optimistă perspectiva asigurării nevoilor energetice ale omenirii pe baza energiei nucleare. În volum sînt descrise numai depozitele cu valoare economică, prezentîndu-se date despre geologia şi mineralizarea depozitelor individuale, concentraţia şi cantitatea uraniului aflat în fiecare zăcămînt. Sînt prezentate date despre rezervele şi producţia de uraniu a diferitelor ţări. Deşi acest volum nu este propriu-zis o carte de chimie, prezintă un interes deosebit, prin bogăţia de date conţinute, pentru specialistul interesat în energetica nucleară.

Volumul suplimentar **A2**, dedicat izotopilor uraniului, descrie istoria fascinantă a acestui element (descoperit în 1789 de Klaproth şi preparat în stare metalică în 1841 de Péligot), metalul care a schimbat faţa lumii în secolul nostru. Sînt prezentate metodele de preparare şi proprietăţile nucleare ale izotopilor de uraniu cunoscuţi, procedeele industriale de îmbogăţire a izotopului 235U (difuziune, ultracentrifugare, separare chimică) cuprinzînd literatura apărută pînă în 1978, cu referire la numeroase publicaţii greu accesibile.

Volumul suplimentar **C8** descrie fluorurile de uraniu, cele mai importante fiind UF_4 — intermediar în producerea uraniului metalic — şi UF_6 — singura combinaţie uşor volatilă a uraniului, folosită la separarea izotopilor ^{235}U şi ^{238}U. Ambele fluoruri mai prezintă interes drept combustibili pentru reactorii nucleari cu săruri topite (un asemenea reactor cu amestec UF_4+UF_6 funcţionează deja la Oak Ridge în S.U.A.). Pînă la descoperirea fisiunii nucleare UF_6 era o substanţă lipsită de interes, pentru ca să devină apoi un compus-cheie în energetica nucleară. Cercetările detaliate asupra acestui compus au fost păstrate secrete mult timp şi autorii menţionează că literatura originală este şi acum greu accesibilă. De aceea efortul lor de a aduna pe cît posibil cele mai complete date despre UF_6 şi a le pune la dispoziţia publicului ştiinţific larg într-un volum, merită o menţiune deosebită.

Volumul suplimentar **C9** cuprinde compuşii uraniului cu clor, brom şi iod. Sînt menţionate ca stabile patru cloruri de uraniu: UCl_3, UCl_4, UCl_5 şi UCl_6, toate higroscopice. Se mai cunosc oxicloruri UOCl, $UOCl_2$, $UOCl_3$ şi UO_2Cl_2 (dintre care doar ultima a fost mai bine studiată), clorocomplecşi şi clorofluoruri (de exemplu $UClF_3$, UCl_2F_2 şi UCl_3F). În acelaşi volum sînt tratate bromurile, oxibromurile, iodurile, percloraţii, iodaţii şi periodaţii de uraniu.

Volumul suplimentar **E1** tratează combinaţiile coordinative ale uraniului cu liganzi neutri avînd atomi donori de azot, oxigen, arsen, stibiu, sulf, selen şi telur. Volumul **E2** cuprinde combinaţiile coordinative cu 1,3-dicetone, tropolone, hidroxichinolină, cupferonă, ditiocarbamaţi, baze Schiff şi alţi liganzi chelatici. O bună parte a volumului **E2** este dedicată compuşilor organometalici ai uraniului, dintre care prezintă o importanţă deosebită derivaţii ciclopentadienei şi ciclooctatetraenei. Combinaţiile coordinative ale uraniului s-au bucurat de mult interes în literatura ultimilor 20 ani, nu numai datorită importanţei lor ştiinţifice, ci şi unor aplicaţii însemnate în chimia analitică a uraniului sau în procesele de extragere utilizate în izolarea uraniului din minereuri sau în prelucrarea combustibilului nuclear epuizat (de exemplu în procedeul PUREX). Un rol deosebit îl joacă tributilfosfatul şi de aceea utilizarea acestui ligand a fost cea mai intensă.

Cu volumele recenzate tratatul Gmelin marchează o schimbare importantă: trecerea la publicarea exclusivă în limba engleză, deşi titlul general al tratatului rămîne în limba germană.

Volumele sînt bogate în grafice, diagrame şi în special tabele, care sistematizează un mare număr de compuşi ai uraniului descrişi în literatură. Publicarea acestor volume pune la dispoziţia celor interesaţi în chimia uraniului o sursă documentară deosebit de utilă.

I. HAIDUC şi M. CURTUI

scurte comunicări

AURORA SALLO, VICTORIA BORBÉLY şi BARBU A. DEMIAN

Analiza prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă a polietoxi-nonilfenilfosfaţilor

Polietoxinonilfenilfosfaţii sînt auxiliari textili valoroşi [1]. La sinteza lor din P_2O_5 şi nonilfenol etoxilat rezultă un amestec complex format din monoesteri şi diesteri fosforici, eventual, acid fosforic liber şi nonilfenol nereacţionat:

$$3C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH + P_2O_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OPO_3H_2 +$$

$$+ C_9H_{19}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-O)_2-PO_2H$$

$n = 4$

Proprietăţile unui produs tehnic sînt influenţate decisiv de raportul dintre monoester şi diester. Pentru determinarea analitică a acestui raport, s-a recurs în această lucrare la cromatografia de lichide de înaltă performanţă. Metodele gaz-cromatografice descrise în literatură presupun derivatizarea prealabilă a probelor [2, 3]. În tehnica cromatografiei de lichide de înaltă performanţă, probele pot fi analizate direct ceea ce, în cazul determinărilor cantitative, constituie un avantaj în precizia determinării.

Amestecul de analizat fiind format din componente de polaritate diferită, principial sînt posibile trei căi de realizare a unei bune separări:

a. Cromatografia de adsorbţie (L/S) [4].

b. Cromatografie de partiţie pe „fază inversă" prin perechi de ioni [5].

c. Cromatografie prin schimb de ion; încercările efectuate de autori (coloană de schimbător de ioni puternic bazic, pelicular: Vydac Anion Exchange, fază mobilă: soluţii—tampon apoase—etanolice pe bază de citrat, fosfat, bisulfat, $pH = 2-8$) nu au dus la separarea componentelor din probe.

Separarea prin partiţie pe „fază inversă" prin perechi de ioni nu a permis o rezoluţie satisfăcătoare a monoesterului de diester. Avînd loc o separare parţială şi după gradul de etoxilare, picurile corespunzătoare mono- şi diesterului s-au lăţit şi nu s-au separat pînă la linia de zero ($n = 4$ este doar un grad mediu de etoxilare, produsul fiind format de un amestec de oligomeri).

Cromatografia de adsorbţie avînd ca fază staţionară silicagel şi ca fază mobilă amestecul $CH_2Cl_2-MeOH-H_2O-NH_4OH$ a dat rezultate bune. Picurile care corespund monoesterilor şi diesterilor s-au rezolvat la linia de zero (fig. 1).

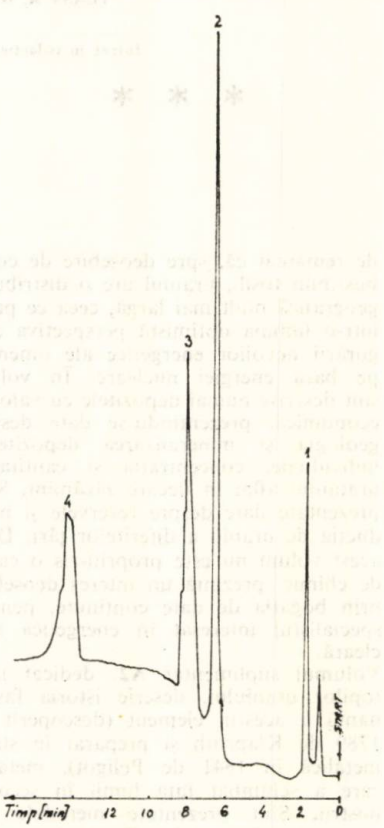


Fig. 1. Cromatograma polietoxinonilfenilfosfatului; Coloană de silicagel, Spherisorb Silica 5 μm; Fază mobilă: $CH_2Cl_2-MeOH-H_2O-NH_4OH$:
1 — polietoxinonilfenol; *2* — standard intern (rezorcină); *3* — dipolietoxinonilfenilfosfat; *4* — monopolietoxinonilfenilfosfat.

Identitatea picurilor a fost stabilită folosind standarde din compuşi puri (în cazul nonilfenolului etoxilat şi a monoesterului său fosforic) respectiv, prin colectarea eluatului, evaporarea la sec şi recromatografierea în strat subţire (în cazul diesterului fosforic). Prin compararea R-fului presupusului diester cu R-ful diesterului din cromatograma produsului brut se constată identitatea acestora. Sistemul de eluent folosit: $CH_2Cl/MeOH/H_2O/NH_4OH$ (25%) în proporţie de 80/18,5/1/0,5/.

Din figura 1 rezultă că ordinea de eluţie corespunde creşterii polarităţii componentelor din amestec: nonilfenoletoxilat, diester şi monoester.

Dozarea componentelor amestecului s-a realizat prin metoda standardului intern [6] (standard intern: rezorcină $t_R = 408$), factorul de răspuns al detectorului fiind stabilit prin etalonare cu standardele de nonilfenol etoxilat şi monoester fosforic al nonilfenolului etoxilat. Factorul de răspuns al nonilfenolului etoxilat faţă de rezorcină (standard intern) este: $K = 0{,}245$. Factorul de răspuns al monoesterului faţă de rezorcină este: $K = 0{,}203$. În cazul diesterului fosforic, a cărui preparare în stare pură este dificilă, s-a recurs la aproximaţia de a considera coeficientul său molar de extincţie, la lungimea de undă de detecţie (254 nm) drept dublu celui al monoesterului (ştiut fiind faptul că, absorbţia în acest domeniu spectral este determinată exclusiv de partea aromatică a moleculei [7]).

În tabelul 2 s-au prezentat unele dintre rezultatele obţinute aplicînd tehnica de lucru descrisă.

Tabelul 1

PARAMETRII ELUŢIEI ÎN CROMATOGRAFIA DE ADSORBŢIE A POLIETOXINONILFENOLULUI ŞI A ESTERILOR SĂI FOSFORICI (fig. 1)

Compusul	Timp de retenţie (s), t_R	Factor de capacitate, k' (*a*)	Factor de separare, α (*b*)
Nonilfenol etoxilat (grad de etoxilare mediu, $n = 4$)	84	0,75	—
Diester fosforic al nonilfenolului etoxilat ($n = 4$)	468	8,75	11,66
Monoester fosforic al nonilfenolului etoxilat ($n = 4$)	864	17,00	22,66

a. $k' = (t_R - t_{R_0}) / t_{R_0}$

b. $\alpha = k'_I / k'_{II}$

Ing. AURORA SALLO, ing. VICTORIA BORBÉLY şi ing. BARBU A. DEMIAN, Centrul de chimie, Timişoara.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA UNOR PROBE DE ESTERI FOSFORICI AI NONILFENOLULUI ETOXILAT, ANALIZATE PRIN CROMATOGRAFIE LICHIDĂ DE ÎNALTĂ PERFORMANȚĂ (SILICAGEL/CH_2Cl_2—MeOH—H_2O—NH_4OH). *a*, *b*.

Nr. probă	Monoester fosforic, %	Diester fosforic, %	Nonilfenol etoxilat, %
1	28	45	12
2	25	45	13
3	24	37	20

a — Reproductibilitatea ±1% pentru condițiile cromatografice aplicate.
b — Diferența pînă la 100% este reprezentată de amestecul de hidrocarburi alifatice ce a servit drept mediu de reacție.

Partea experimentală

Analiza cromatografică. Separarea componentelor din probele de analizat s-a realizat la un cromatograf de lichide „Spectra Physics 3500B", prevăzut cu un detector Model 230; detecția se realizează în UV la 254 nm. Semnalul detectorului a fost integrat cu integratorul-calculator „Minigrator"-Spectra-Physics.

a. Cromatografie pe fază inversă:
— coloană 250×3 mm, Spherisorb ODS-10 μm, Phase Sep. Ltd.
— fază mobilă: *A*—etanol 96%
B—soluție apoasă 0,1% bromură de tetraetilamoniu;
gradient liniar de la 45%B la 20%B, în 25 min. debit: 1,4 ml/ min.
— proba: soluție de 10 mg/ml; injectat 100 μl prin valvă cu 6 căi.

b. Cromatografie de adsorbție:
— coloană 250×3 mm, Spherisorb Silica 5 μm, Phase Sep. Ltd.
— fază mobilă: A—clorură de metilen
B—90 vol. MeOH, 10 vol. apă, 2 vol. NH_4OH 25%
program de solvent —
A 100%—1 min.
A 95%—3 min.
gradient liniar de la 95%A la 30%A în 45 min.
debit: 1 ml/min.
— proba: soluție de 10 mg/ml în MeOH; 10 μl injectat prin valvă cu 6 căi.

Prepararea mono-polietoxinonilfenilfosfatului. Un exces de $POCl_3$ se tratează cu polietoxinonilfenol lipsit de polietilenglicol. Din produsul de reacție, turnat peste o soluție saturată de NaCl, monoesterul, urmele de diester și polietoxinonilfenolul nereacționat se extrag cu eter etilic. Monoesterul brut se purifică prin intermediul sării de bariu greu solubile în apă și alcool etilic. Standardul de monoester fosforic astfel preparat a fost pur (verificat prin cromatografie în strat subțire)

Bibliografie

1. LINDNER K., Tenside Textilhilfsmittel Waschrohstoffe, **1**, Ed. Wiss. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1964, p. 824.
2. DAEMEN, J. M. N., DANKELMAN, V., J. Chromatogr. **78**, 1973, p. 281.
3. MATTHEWS, D. R., SHULTS, W. D., GUERIN, M. R., DEAN, J. A., Anal. Chem., **43**, nr. 12, 1971, p. 1582.
4. VAN DER BERG, J. H. M., MILLEY, J., GOUK, N., DEELDER, R. J., J. Chromatogr. **132**, 1977, p. 421.
5. CASSIDY, R. M., NIRO, C. M., J. Chromatogr. **126**, 1976, p. 789.
6. JOHSON, E. C., STEVENSON, R., Basic Liquid Chromatography, Varian Aerogroph, Calif., 1978, p. 223.
7. GEISELER, G., Ansgewählte Physikalische Methoden der Organischen Chemie, Geiseler Ed. vol. II, Akademie-Verlag Berlin, 1963, p. 24.

Intrat în redacție: 13.II.1980

* * *

COSTEL SÂRBU, TEODOR HODIȘAN, CANDIN LITEANU

Cromatografie pe strat subțire cu fluorescență pe bază de amestec de luminofori. I. Detecția calitativă a unor baze purinice

Derivații purinici sînt de o importanță biologică deosebită, datorită în primul rînd faptului că unii derivați hidroxi și amino sînt conținuți, alături de bazele pirimidinice, în structura acizilor nucleici și sînt astfel implicați în sinteza programată a proteinelor din organism și în procesele eredității. Printre aceștia se includ, de asemenea, alte substanțe de importanță vitală cum ar fi acidul adenozintrifosforic (ATP) care este sursa cea mai importantă de energie în reacțiile biologice, precum și un important agent de fosforilare.

Rezultă, astfel, din cele amintite că analiza calitativă și cantitativă a acizilor nucleici din organism este de o mare importanță. Datorită structurii cunoscute a acizilor nucleici există trei posibilități de evidențiere a lor:

a) determinarea prezenței H_3PO_4 (prin esterificări);

b) reacții specifice pentozelor;

c) determinarea prezenței bazelor azotate datorită unei absorbții puternice a acestora în ultraviolet.

Chim. COSTEL SÂRBU, Institutul Politehnic Cluj-Napoca. Facultatea de mecanică.
Dr. chim. TEODOR HODIȘAN și prof. dr. doc. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

În ceea ce privește bazele azotate, analiza acestora prezintă o latură interesantă în studiul proceselor metabolice, întrucît anumite dereglări metabolice se manifestă în variația cantității acestora în sînge sau urină. Astfel, guta și leucemia sînt însoțite de o variație însemnată a acidului uric în organism. În leucemie cantitatea de acid uric crește simțitor în urină ajungînd pînă la 12 g în 24 ore. De aceea, fără a avea ultimul cuvînt, analiza prin cromatografia pe strat subțire ar fi un punct de plecare în diagnosticarea rapidă a unor astfel de dereglări. Cu toate că prezintă un interes deosebit, așa după cum s-a arătat, în ultimii ani există în literatura de specialitate un număr relativ redus de lucrări care se ocupă cu analiza bazelor purinice.

Cele mai multe lucrări de felul acesta utilizează cromatografie pe strat subțire cu detecție în ultraviolet. În ceea ce privește cromatografia pe strat subțire, ca fază staționară, cel mai frecvent este utilizat fie silicagelul impregnat cu un luminofor [1—5], fie celuloza [6—11], dar uneori s-au utilizat și amestecuri silicagel-sephadex sau celuloză-sephadex [12]. În mod cu totul izolat a fost utilizată cromatografia de gaze cu temperatură programată [3, 13] sau pe bază de schimb ionic folosind schimbători de ioni de tipul Ionex 25 SA sau Fixion 50—X8 [14].

Tabelul 1

MAXIMELE DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET A UNOR BAZE PURINICE

Nr. crit.	Denumirea compusului	λ_{max} (nm)
1	Acid uric	298
2	Guanină	275
3	Xantină	285
4	Hipoxantină	263
5	Adenină	270

Ca metodă de identificare, s-a încetățenit detecția în ultraviolet la 254 nm utilizînd, fie soluții de pulberizare pe bază de fluoresceină [15] sau albastru de bromfenol [16], fie straturi impregnate cu diferiți luminofori. Cu toate acestea, chiar și în cazul plăcilor fluorescente cele mai populare (MERCK), numai adenina și hipoxantina dintre bazele purinice apar net sub formă de spoturi întunecate pe fondul luminos

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN DETECȚIA CALITATIVĂ ÎN ULTRAVIOLET A UNOR BAZE PURINICE (tabelul 1)

Nr. crit.	Componenții amestecului	$100 \times R_f$			Culoarea
		n-propanol : amoniac : apă (75 : 15 : 10; v/v)	izo-propanol : metiletilcetonă : apă (70 : 20 : 10; v/v)	izobutanol : metiletilcetonă : amoniac-apă (40 : 30 : 10 : 20; v/v)	
1	Acid uric	65	0	4	albastră
2	Guanină	68	0	5	violetă
3	Xantină	70	51	15	violetă
4	Hipoxantină	79	63	25	roșie
5	Adenină	92	70	55	roșie

al plăcii. Avînd în vedere acest fapt și cunoscînd spectrele de absorbție în ultraviolet a bazelor purinice (tabelul 1) utilizarea unor straturi subțiri pe bază de amestec de luminofori, așa cum a sugerat Tamura [17], ar părea mult mai potrivite. În această lucrare [17], Tamura, după ce prezintă posibilitățile de detecție a substanțelor care absorb în ultraviolet, propune folosirea unor straturi de fază staționară impregnate cu un amestec de luminofori pentru vizualizarea acestor substanțe ca și compuși coloranți diferit, făcînd să crească în acest fel foarte mult selectivitatea. Mai mult, fără a necesita procedee prea complicate metoda este nedestructivă, dacă compușii nu sînt sensibili la lumina ultravioletă, fiind și mai sensibilă. Folosind această metodă, Nakamura și Tamura [18—19] separă și vizualizează, sub formă de spoturi colorate, compuși organici cu sulf pe straturi de silicagel și amidon (ca liant) impregnate cu următorii trei luminofori anorganici: pe bază de pirofosfat de stronțiu activat cu staniu $Sr_2P_2O_7/Sn$ (λ_{max} = 260 nm, fluorescență albastră); silicat de zinc activat cu mangan Zn_2SiO_4/ /Mn (λ_{max} = 280 nm, fluorescență verde) și vanadat de itriu activat cu europiu YVO_4/Eu (λ_{max} = 330 nm, fluorescență roșie) în raportul 20 : 5 : 1. Merită, de asemenea, a fi menționat faptul că această metodă de vizualizare în ultraviolet a compușilor separați prin cromatografia pe strat subțire a fost aplicată de către aceiași autori [20] la detecția calitativă a unor ioni anorganici, obținîndu-se spoturi colorate diferit și limite de detecții coborîte (Fe^{3+} 0,01 μg; Pb^{2+} și Cu^{2+} 0,03 μg; Hg_2^{2+} 0,3 μg; Ag^+ 1 μg; SCN^-, I^-, NO_3^- și $C_2O_4^{2-}$ ~ ~ 50 μg).

Autorii au utilizat această metodă pentru separarea și detecția calitativă a unor baze purinice. În acest scop s-au preparat straturi subțiri cu o grosime de 0,25 mm întinse pe plăci de sticlă cu dimensiunile 20×20 cm, folosind silicagel R [21], și un liant pe bază de amidon — agar — agar (1 : 1) în proporție de 1%.

Straturile subțiri au fost impregnate cu un amestec de luminofori pe bază de fluorogermanat de magneziu activat cu mangan: $MgO \cdot GeO_2 \cdot GeF_2/Mn$ (fluorescență roșie pe tot domeniul UV), silicat de zinc activat cu mangan Zn_2SiO_4/Mn (λ_{max} = 280 nm fluorescență verde) și sulfură de zinc activată cu argint ZnS/Ag (λ_{max} = 370 nm, fluorescență albastră), în raportul 6 : 9 : 2. De remarcat faptul că în lumina ultravioletă la 254 nm pe fondul aproape alb al plăcii, compușii apar diferit coloranți. Developările s-au efectuat în camere N nesaturate, de tipul celor livrate de Institutul de chimie din Cluj-Napoca prin tehnica ascendentă, folosind soluții apoase 0,1% din fiecare component și din amestecul lor. Amestecul utilizat a fost format din adenină, hipoxantină, xantină, guanină și acid uric. Ca fază mobilă au fost utilizate mai multe sisteme, cele mai bune rezultate obținîndu-se pe următoarele trei:

1. *n*-propanol : amoniac : apă (75 : 15 : 10; v/v);
2. izo-propanol : metiletilcetonă : apă (70 : 20 : 10; v/v);
3. izo-butanol : metiletilcetonă : amoniac : apă (40 : 30 : 10 : 20; v/v).

Ca sursă de lumină ultravioletă s-a folosit o lampă UV de tip Camag. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 2. În concluzie se poate afirma că această metodă de detecție calitativă a compușilor separați prin cromatografie pe strat subțire și care absorb în ultraviolet, este mult superioară, atît metodelor clasice de vizualizare în vizibil prin intermediul reacțiilor de culoare cu reactivi specifice, precum și celor de vizualizare în ultraviolet care utilizează straturi subțiri impregnate cu un singur luminofor. Metoda este în același timp simplă, nu necesită procedee complicate, este nedestructivă dînd posibilitatea obținerii compușilor puri necesari unor analize ulterioare. Prin această metodă se obține o creștere apreciabilă a selectivității. Acest tip de placă urmează să fie testat și pe alte clase de substanțe.

Bibliografie

1. KOLASSA, N., ROOS, H., PLEGER, K., J. Chromatog., **66**, 1972, p. 175.
2. CUZZONI, M, T., GAZZONI, G., Farmaco, Ed. prat., **27**, 1972, p. 564; Analyt. Abstr., **24**, 1973, p. 3782.
3. MUNI, I. A., ALTSCHULER, C. H., NEICHERIL, J. C., Analyt. Biochem., **50**, 1972, p. 354.
4. DRACH, J. C., NOVACK, J. M., Analyt. Biochem., **52**, 1973, p. 633.
5. TOMASHEFSKI, J. F., BARRIOS, R. J., SUDILOVSKY, O., Analyt. Biochem., **60**, 1974, p. 589.
6. HODGUIN, H. J., CARDINAUD, R., J. Chromatog., **66**, 1972, p. 388.
7. RASHID, R., Nahrung, **17**, 1973, p. 559; Analyt. Abstr., **26**, 1974, p. 1751.
8. CHIVOT, J. J. E., LEIBRANDT, M. J., Clinica Chim. Acta, **53**, 1974, p. 69; Analyt. Abstr., **28**, 1975, 2D104.
9. CARDINAUD, R., HOLGUIN, H. J., J. Chromatog., **115**, 1975, p. 673.
10. CZEBOTAR, V., DIETZ, A. A., J. Chromatog., **124**, 1976, p. 141.
11. BROWN, I. R. F., J. Chromatog., **175**, 1976, p. 530.
12. TORTOLONI, G., COLOȘI, M. E., J. Chromatog., **70**, 1972, p. 182.
13. TROMMSDORFF, GIT Fachz. Lab., **21**, 1977, 1294; Analyt. Abstr., **34**, 1978, p. 605.
14. TAMASZ, J., J. Chromatog., **128**, 1976, p. 304.
15. WIELAND, T., BAVER, L., Angew. Chem., **63**, 1951, p. 511.
16. REGUERA, R. M., J. Amer. Soc., **73**, 1950, p. 5781.
17. TAMURA, Z., Talanta, **19**, 1972, p. 573.
18. NAKAMURA, H., TAMURA, Z., J. Chromatog., **96**, 1974, p. 195.
19. Nakamura, H., Taura, Z., J. Chromatog. **96**, 1974, p. 211.
20. NAKAMURA, H., TAMURA, Z., Bunscki Kagaku, **22**, 1973, p. 1356; C. A. **80**, 1974, p. 90699.
21. GOCAN, S., LITEANU, C., URSU, E., Brevet R.S.R., nr. 65337, 1974.

Intrat în redacție: 18.I.1981

* * *

Greutăți atomice ale elementelor 1979

În timpul celei de-a 30-a Adunări Generale a Uniunii Internaționale pentru Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) ce a avut loc la Davos în Elveția (3—6 septembrie 1979), Comisia pentru Greutăți Atomice sub președinția prof. E. Roth și-a prezentat raportul de activitate privind stabilirea noilor greutăți atomice ale elementelor, precum și noua definiție a „greutății atomice (masa atomică relativă medie)". Greutățile atomice pentru multe elemente nu sînt fixe și depind de originea și tratamentul probei. Tabelul definitiv cu greutățile atomice standard ale elementelor 1979, stabilit de IUPAC conform metodologiei, se editează în ordine alfabetică și în ordinea numărului atomic. În cazul valorilor urmate de un asterisc (*) domeniul de încredere este de ± 3 pentru ultima cifră, și de ± 1 pentru celelalte valori. Valorile indicate în paranteze sînt folosite pentru elementele radioactive ale căror greutăți atomice nu pot fi stabilite cu precizie fără a cunoaște originea elementului; valoarea dată în paranteză reprezintă numărul de masă atomic al izotopului acelui element, cu cel mai lung timp de înjumătățire. La stabilirea noii definiții pentru greutatea atomică, au participat la Davos următoarele comisii IUPAC: Nomenclatură anorganică, Greutăți atomice, Nomenclatură organică, Nomenlatură analitică, Simboluri fizico-chimice, Terminologie și Unități, Comitetul pentru învățămîntul chimiei și Comitetul interdisciplinar pentru nomenclatură și simboluri.

Definiția unei greutăți atomice (masă atomică relativă medie) a unui element dintr-o sursă specificată este „Raportul dintre masa medie pe atom a elementului și 1/12 din masa unui atom de ^{12}C".

Remarci asupra definiției:

1 — Greutăți atomice pot fi stabilite pentru orice probă.

2 — Greutățile atomice sînt evaluate pentru atomi în starea lor electronică și nucleară fundamentală.

3 — „Masa medie pe atom" într-o sursă specificată, este masa totală a elementului împărțită la numărul total de atomi ai acelui element.

4 — Tabelele datate ale Greutăților Atomice Standard publicate de către Comisie, se referă la datele cunoscute cu cea mai mare precizie și exactitate asupra elementelor din sursele terestriale naturale.

GREUTĂȚI ATOMICE STANDARD 1979
FAȚĂ DE MASA ATOMICĂ RELATIVĂ $A_r(^{12}C) = 12$

Denumirea elementului	Simbolul elementului	Numărul atomic	Greutatea atomică	Observații
1	2	3	4	5
Actiniu	Ac	89	227,0278	z
Aluminiu	Al	13	26,98154	
Americiu	Am	95	(243)	
Argint	Ag	47	107,868	x
Argon	Ar	18	39,948	w x
Arsen	As	33	74,9216	
Astatin	At	85	(210)	
Aur	Au	79	196,9665	
Azot	N	7	14,0067	
Bariu	Ba	56	137,33	x
Beriliu	Be	4	9,01218	
Berkeliu	Bk	97	(247)	
Bismut	Bi	83	208,9804	
Bor	B	5	10,81	w y
Brom	Br	35	79,904	
Cadmiu	Cd	48	112,41	x
Calciu	Ca	20	40,08	x
Californiu	Cf	98	(251)	
Carbon	C	6	12,011	w
Ceriu	Ce	58	140,12	x
Cesiu	Cs	55	132,9054	
Clor	Cl	17	35,453	
Cobalt	Co	27	58,9332	
Crom	Cr	24	51,996	
Cupru	Cu	29	63,546*	w
Curiu	Cm	96	(247)	
Disprosiu	Dy	66	162,50*	
Einsteiniu	Es	99	(252)	
Erbiu	Er	68	167,26*	
Europiu	Eu	63	151,96	x
Fier	Fe	26	55,847*	
Fermiu	Fm	100	(257)	
Fluor	F	9	18,998403	
Fosfor	P	15	30,97376	
Franciu	Fr	87	(223)	
Gadoliniu	Gd	64	157,25*	x
Galiu	Ga	31	69,72	
Germaniu	Ge	32	72,59*	
Hafniu	Hf	72	178,49*	
Heliu	He	2	4,00260	x
Hidrogen	H	1	1,0079	w x y
Holmiu	Ho	67	164,9304	
Indiu	In	49	114,82	x
Iod	I	53	126,9045	
Iridiu	Ir	77	192,22*	
Kripton	Kr	36	83,80	x y
Lantan	La	57	138,9055*	x
Lawrenciu	Lr	103	(260)	
Litiu	Li	3	6,941*	w x y
Lutețiu	Lu	71	174,967*	
Magneziu	Mg	12	24,305	x
Mangan	Mn	25	54,9380	
Mendeleviu	Md	101	(258)	
Mercur	Hg	80	200,59*	
Molibden	Mo	42	95,94	
Neodim	Nd	60	144,24*	x
Neon	Ne	10	20,179	y
Neptuniu	Np	93	237,0482	z
Nichel	Ni	28	58,69	
Niobiu	Nb	41	92,9064	
Nobeliu	No	102	(259)	
Osmiu	Os	76	190,2	x
Oxigen	O	8	15,9994*	w x
Paladiu	Pd	46	106,42	x
Platină	Pt	78	195,08*	
Plumb	Pb	82	207,2	w x
Plutoniu	Pu	94	(244)	
Poloniu	Po	84	(209)	
Potasiu	K	19	39,0983	
Praseodim	Pr	59	140,9077	
Prometiu	Pm	61	(145)	
Protactiniu	Pa	91	231,0359	z
Radiu	Ra	88	226,0254	x z
Radon	Rn	86	(222)	
Reniu	Re	75	186,207	
Rodiu	Rh	45	102,9055	
Rubidiu	Rb	37	85,4678*	x
Ruteniu	Ru	44	101,07*	x
Samariu	Sm	62	150,36*	x
Scandiu	Sc	21	44,9559	

1	2	3	4	5
Seleniu	Se	34	78,96*	
Siliciu	Si	14	28,0855*	
Sodiu	Na	11	22,98977	
Staniu	Sn	50	118,69*	
Stibiu	Sb	51	121,75*	
Stronțiu	Sr	38	87,62	x
Sulf	S	16	32,06	w
Taliu	Tl	81	204,383	
Tantal	Ta	73	180,9479	
Tehnețiu	Tc	43	(98)	
Telur	Te	52	127,60*	x
Terbiu	Tb	65	158,9254	
Titan	Ti	22	47,88*	
Toriu	Th	90	232,0381	x z
Tuliu	Tm	69	168,9342	
(Unnil-hexium)	(Unh)	106	(263)	
(Unnil-pentium)	(Unp)	105	(262)	
(Unnil-quadium)	(Unq)	104	(261)	
Uraniu	U	92	238,0289	x y
Vanadiu	V	23	50,9415	
Wolfram	W	74	183,85*	
Xenon	Xe	54	131,29*	x y
Yterbiu	Yb	70	173,04*	
Ytriu	Y	39	88,9059	
Zinc	Zn	30	65,38	
Zirconiu	Zr	40	91,22	x

GREUTĂȚI ATOMICE STANDARD 1979
FAȚĂ DE MASA ATOMICĂ RELATIVĂ A_r (^{12}C) = 12

Numărul atomic	Denumirea elementului	Simbolul elementului	Greutatea atomică	Observații
1	2	3	4	5
1	Hidrogen	H	1,0079	w x y
2	Heliu	He	4,00260	x
3	Litiu	Li	6,941*	w x y
4	Beriliu	Be	9,01218	
5	Bor	B	10,81	w y
6	Carbon	C	12,011	w
7	Azot	N	14,0067	
8	Oxigen	O	15,9994*	w x
9	Fluor	F	18,998403	
10	Neon	Ne	20,179	y
11	Sodiu	Na	22,98977	
12	Magneziu	Mg	24,305	x
13	Aluminiu	Al	26,98154	
14	Siliciu	Si	28,0855*	
15	Fosfor	P	30,97376	
16	Sulf	S	32,06	w
17	Clor	Cl	35,453	
18	Argon	Ar	39,948	w x
19	Potasiu	K	39,0983	
20	Calciu	Ca	40,08	x
21	Scandiu	Sc	44,9559	
22	Titan	Ti	47,88*	
23	Vanadiu	V	50,9415	
24	Crom	Cr	51,996	
25	Mangan	Mn	54,9380	
26	Fier	Fe	55,847*	
27	Cobalt	Co	58,9332	
28	Nichel	Ni	58,69	
29	Cupru	Cu	63,546*	w
30	Zinc	Zn	65,38	
31	Galiu	Ga	69,72	
32	Germaniu	Ge	72,59*	
33	Arsen	As	74,9216	
34	Seleniu	Se	78,96*	
35	Brom	Br	79,904	
36	Kripton	Kr	83,80	x y
37	Rubidiu	Rb	85,4678*	x
38	Stronțiu	Sr	87,62	x
39	Ytriu	Y	88,9059	
40	Zirconiu	Zr	91,22	x
41	Niobiu	Nb	92,9064	
42	Molibden	Mo	95,94	
43	Tehnețiu	Tc	(98)	
44	Ruteniu	Ru	101,07*	x
45	Rodiu	Rh	102,9055	
46	Paladiu	Pd	106,42	x
47	Argint	Ag	107,868	x
48	Cadmiu	Cd	112,41	x
49	Indiu	In	114,82	x
50	Staniu	Sn	118,69*	
51	Stibiu	Sb	121,75*	
52	Telur	Te	127,60*	x
53	Iod	I	126,9045	
54	Xenon	Xe	131,29*	x y
55	Cesiu	Cs	132,9054	
56	Bariu	Ba	137,33	x
57	Lantan	La	138,9055*	x
58	Ceriu	Ce	140,12	x
59	Praseodim	Pr	140,9077	
60	Neodim	Nd	144,24*	x
61	Prometiu	Pm	(145)	
62	Samariu	Sm	150,36*	x
63	Europiu	Eu	151,96	x
64	Gadoliniu	Gd	157,25*	x
65	Terbiu	Tb	158,9254	
66	Disprosiu	Dy	162,50*	
67	Holmiu	Ho	164,9304	
68	Erbiu	Er	167,26*	
69	Tuliu	Tm	168,9342	
70	Yterbiu	Yb	173,04*	
71	Lutețiu	Lu	174,967*	
72	Hafniu	Hf	178,49*	
73	Tantal	Ta	180,9479	
74	Wolfram	W	183,85*	
75	Reniu	Re	186,207	
76	Osmiu	Os	190,2	x
77	Iridiu	Ir	192,22*	
78	Platină	Pt	195,08*	
79	Aur	Au	196,9665	
80	Mercur	Hg	200,59*	
81	Taliu	Tl	204,383	
82	Plumb	Pb	207,2	w x
83	Bismut	Bi	208,9804	
84	Poloniu	Po	(209)	
85	Astatin	At	(210)	
86	Radon	Rn	(222)	
87	Franciu	Fr	(223)	
88	Radiu	Ra	226,0254	x z
89	Actiniu	Ac	227,0278	z
90	Toriu	Th	232,0381	x z
91	Protactiniu	Pa	231,0359	z
92	Uraniu	U	238,0289	x y
93	Neptuniu	Np	237,0482	z
94	Plutoniu	Pu	(244)	
95	Americiu	Am	(243)	
96	Curiu	Cm	(247)	
97	Berkeliu	Bk	(247)	
98	Californiu	Cf	(251)	
99	Einsteiniu	Es	(252)	
100	Fermiu	Fm	(257)	
101	Mendeleeviu	Md	(258)	
102	Nobeliu	No	(259)	
103	Lawrenciu	Lr	(260)	
104	(Unnilquadium)	(Unq)	(261)	
105	(Unnilpentium)	(Unp)	(262)	
106	(Unnilhexium)	(Unh)	(263)	

Observaţii privind tabelele:

w — Element pentru care variaţiile cunoscute în compoziţia izotopică (în materialul terestru normal) împiedică determinarea unei greutăţi atomice mult mai precise; Valorile A_r(E) pot fi aplicate oricărui material „normal".

x — Element pentru care se ştie că în probele geologice luate din anumite locuri, compoziţia sa izotopică este anormală, astfel încît diferenţa dintre greutatea atomică a elementului din asemenea probe şi cea dată în tabel poate să depăşească considerabil incertitudinea aplicată.

y — Element pentru care pot avea loc variaţii substanţiale ale A_r de la valoarea dată în tabele, în cazul materialelor difuzate prin comerţ, datorită unor neglijenţe sau a unei variaţii nedezvăluite a compoziţiei izotopice.

z — Element pentru care valoarea lui A_r este cea a radioizotopului cu cel mai lung timp de înjumătăţire.

Materialul prezentat a fost prelucrat de D. I. MARCHIDAN după raportul Comisiei pentru greutăţi atomice IUPAC, publicat de N. E. Holden în revista Pure and Applied Chemistry 52, 2349—2384 (1980). Pergamon Press Ltd.

* * *

recenzie

G. RUSU şi V. ROJANSCHI: **Filtrarea în tehnica tratării şi epurării apelor.** Ed. Tehnică, Bucureşti 1980, 403 pag.

Datorită dezvoltării industriei, mare consumatoare de apă de alimentare, rezultă mari debite de ape reziduale. Problema gospodăririi şi epurării apelor s-a impus ca o necesitate de ordin ecologic şi economic, date fiind restricţiile tot mai mari impuse apelor deversate în emisari, precum şi necesitatea de a se refolosi apele uzate.

Aplicarea tehnicii filtrării la epurarea propriu-zisă a apei uzate, impusă ca obiect de studiu în urmă cu circa 20 de ani, astăzi este mult cercetată, constituind subiect de discuţie la diverse simpozioane şi congrese internaţionale. Pe de altă parte, dezvoltarea tehnicii de producere a utilajelor, aparaturii şi materialelor de construcţie speciale au permis extinderea procesului de filtrare. În acest context, această carte este prima de acest gen din ţara noastră şi prezintă sub aspect teoretic şi practic problemele şi specificul utilizării tehnicilor filtrării în cele două domenii ale gospodăririi apelor; tratarea apelor de alimentare şi epurarea apelor reziduale. Pe parcursul a nouă capitole se face o trecere în revistă şi o descriere a procedeelor moderne de filtrare şi a rezultatelor obţinute atît în ţara noastră, cît şi pe plan mondial, a problemelor teoretice şi practice legate de proiectarea şi exploatarea instalaţiilor de filtrare, a rezultatelor cercetărilor şi studiilor efectuate asupra îmbunătăţirii instalaţiilor de filtrare, precum şi a procedeelor de automatizare şi optimizare a controlului şi funcţionării instalaţiilor.

Capitolul de generalităţi cuprinde noţiuni introductive, un istoric al dezvoltării procesului de filtrare şi o clasificare a diferitelor tipuri şi moduri de filtrare utilizate la tratarea şi epurarea apelor uzate.

În capitolele 2—5 sînt tratate elementele teoretice privind hidraulica filtrării apei prin straturi filtrante, mecanismul filtrării, modele matematice de calcul şi modelarea procesului filtrării apei. Sînt descrise materialele filtrante şi sistemele de drenaj ale filtrelor, modul de realizare şi propuneri privind îmbunătăţirea acestora.

De asemenea sînt redate procesele care au loc într-un filtru lent, hidraulica filtrării lente în regim optim de funcţionare, calculul filtrelor lente, elemente constructive şi construcţia filtrelor lente, exploatarea şi întreţinerea acestora. În egală măsură, sînt dezbătute aceleaşi probleme referitoare la filtrele rapide de nisip.

Un capitol separat tratează filtrele de construcţie şi destinaţie specială şi anume: filtre verticale şi orizontale sub presiune, filtre cu cărbune activ, domeniile de aplicare a procedeului de filtrare cu cărbune activ, sisteme de exploatare şi întreţinere a acestor filtre.

Sînt descrise de asemenea procesele de separare prin membrane, osmoza inversă şi ultrafiltrarea şi sînt prezentate procedeele de tratare a apei folosind filtrele cu schimbători de ioni şi calculul acestora, filtrele pentru deferizarea şi demanganizarea apei, precum şi specificul acestor filtre, filtrele cu prestrat, optimizarea exploatării filtrelor cu prestrat, alte filtre speciale.

Ultimele trei capitole abordează filtrarea ca metodă de epurare avansată a apei, modul de exploatare şi curăţirea prin diverse procedee de spălare a filtrelor.

Sînt prezentate problemele generale referitoare la microfiltrare, elemente constructive ale instalaţiilor de microfiltrare, performanţele obţinute în exploatarea micrositelor.

De asemenea, sînt tratate vacuum-filtrele şi filtrele presă — caracteristici tehnice, dimensionare şi construcţie — filtre presă cu bandă şi filtrele concentratoare cu sită mobilă, precum şi diverse sisteme de deshidratare capilară, ca: site plane statice, site rotative, site vibratoare, site centrifuge.

Numeroase lucrări tratează bazele ştiinţifice ale teoriei proceselor de filtrare însă foarte puţine cuprind şi recomandări practice privind dimensionarea sistemelor şi optimizarea exploatării.

Autorii cărţii fac astfel de propuneri în încheierea fiecărui grup de probleme dezbătute.

Întocmită pe baza unui bogat material bibliografic — 157 trimiteri — de actualitate, cartea conţine un foarte mare număr de tabele, grafice, schiţe de flux tehnologic şi de construcţie a utilajelor, ceea ce atestă gradul de accesibilitate şi posibilitatea de aplicare practică a unora dintre problemele tratate în lucrare.

La un nivel de exprimare şi prezentate corespunzător, cartea se adresează unui cerc larg de specialişti care activează în domeniul cercetării, proiectării, execuţiei şi exploatării instalaţiilor de tratare şi epurare a apelor reziduale.

Poate fi în egală măsură de un real folos studenţilor facultăţilor de specialitate şi tuturor celor ce au preocupări în acest domeniu.

D. ŞOTCĂ

noutăți pe meridiane

• tehnico-științifice

Progrese în industria de biosinteză

În ultimii ani, în paralel cu progresele realizate în domeniul industriei de antibiotice și de hormoni în care multe faze se realizează cu ajutorul microorganismelor, s-au obținut rezultate foarte interesante și pe linia folosirii directe a enzimelor fixate pe un suport inert pentru realizarea unor procese chimice. Dar, în paralel cu aceste realizări trebuie subliniat efortul uriaș depus în activitatea de cercetare pentru perfecționarea procedeelor convenționale de fermentație a materiilor prime vegetale în vederea obținerii alcoolului etilic, cu toate dezavantajele pe care acestea le are ca înlocuitor al benzinei. Aceasta, întrucît criza mondială de țiței și creșterea continuă a prețului creează condiții favorabile dezvoltării producției de alcool etilic ca înlocuitor parțial al benzinei.

Pe această linie un grup de cercetători australieni au pus la punct un procedeu de fabricare a alcoolului etilic din cereale folosind în locul drojdiei o bacterie din specia Zymomonas mobilis. Cu ajutorul acestei bacterii durata de fermentație a unei șarje în proces discontinuu se reduce de la 30 la 10—12 ore, iar în proces continuu de la 4 la 1,5 ore, situație în care investiția specifică se reduce iar costul fermentației și al distilării se reduce cu 20—30%. Noul procedeu permite folosirea alcoolului etilic la prepararea gasoholului (amestec de benzină și alcool etilic), întrucît costul alcoolului etilic revine la circa 1,5 dolari / galon.

Tot pe linia obținerii alcoolului etilic compania engleză Tate & Lyle a pus la punct un procedeu continuu de fermentație a trestiei de zahăr care asigură atingerea unei concentrații de 12% alcool etilic în masa fermentată și care permite realizarea procesului într-o instalație ale cărei dimensiuni nu depășesc o zecime din cele ale unei instalații de fermentație convențională. Alte avantaje ale acestui procedeu ce a fost experimentat într-o instalație pilot constau dintr-o investiție specifică redusă, un volum de combustibil mai redus necesar distilării și în mod implicit volume mai mici de ape reziduale. În prezent se construiește o instalație industrială pe baza acestui procedeu.

Grupul vest-german Linde a pus la punct într-o instalație pilot un nou procedeu pentru obținerea proteinelor din metanol sau etanol cu ajutorul unor microorganisme adecvate, care se dezvoltă într-o atmosferă de oxigen în loc de aer. În aceste condiții procesul de dezvoltare al microorganismelor are loc de zece ori mai repede, situație în care, la o capacitate de producție dată volumul fermentatoarelor este de zece ori mai redus decît în cazul unei fermentații cu ajutorul aerului. În afara reducerii volumului utilajelor se reduce și consumul de energie.

Chem. Energ. nr. 3/1980

M. L.

Progrese în industria petrochimică și carbochimică

Cercetările din ultimii ani pe linia valorificării superioare a cărbunilor și a țițeiului au fost generate, în principal, de creșterea prețului țițeiului și de necesitatea găsirii unor procedee adecvate pentru a folosi cărbuni sau fracțiuni petroliere grele ca materii prime pentru combustibili noi lichizi sau gazoși. În rîndurile ce urmează se prezintă în mod succint noile tehnologii publicate în cursul anului 1979. Ele reflectă preocuparea întregii omeniri de a găsi noi posibilități eficiente pentru obținerea din alte materii prime decît cele folosite pînă în prezent de combustibili și produse ce pot substitui actualele produse din industria petrochimică.

O problemă foarte dificilă ce s-a încercat a fi rezolvată este purificarea cărbunilor, respectiv, reducerea conținutului de sulf și de cenușă din cărbuni. În acest sens trebuie menționat un procedeu australian de purificare a cărbunilor care constă din măcinarea acestora cu ajutorul unui vibrator cu rezonanță cu o frecvență specifică care aduce cărbunele la particule ce nu depășesc 20 microni în diametru. După măcinare cenușa este separată de cărbune printr-un procedeu diferențial de masă. Din punct de vedere economic această separare trebuie condusă pînă la un conținut de cenușă în cărbunele purificat de 0,5%, deși procedeul permite reducerea conținutului în cenușă al cărbunelui purificat pînă la 0,15%. Conținutul în sulf, de asemenea, poate fi redus pînă la 0,05% în cărbunele purificat dar în multe utilizări poate fi lăsat pînă la 0,5%. Umiditatea cărbunelui purificat este de sub 1%. Autorii procedeului afirmă că costurile de purificare sînt comparabile cu cele realizate la un procedeu de spălare convențional dar randamentul de recuperare al cărbunelui este de peste 92% în noul procedeu față de 40—60% în procedeele convenționale.

Pentru gazificarea cărbunilor, în S.U.A. s-a experimentat un nou procedeu la care aportul de căldură necesar gazificării este redus ca urmare a folosirii energiei solare pentru încălzirea amestecului de cărbune și vapori de apă sau de cărbune și bioxid de carbon la temperaturi de aproape 1000°C. În acest scop s-a construit un cuptor solar de 30000 W care, pe baza energiei solare captate, debitează căldura. În aceste condiții 15,5% din cantitatea de căldură necesară gazificării este acoperită de energia solară.

Compania vest-germană Lurgi a adus unele modificări procedeului propriu de gazificare a cărbunilor, pe care l-a experimentat într-o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 270 t/zi cărbune.

Procedeul de gazificare modificat constă din creșterea presiunii de lucru de la 25 la 100 at. în vederea obținerii prin gazificarea cărbunilor a unei cantități mai mari de metan în produsele finite decît 12% cît a rezultat înainte de aducerea modificărilor menționate.

În R. F. Germania se experimentează într-o instalație pilot cu o capacitate de prelucrare de 24 t/zi un procedeu de gazificare a lignitului sau a cărbunilor inferiori cu un conținut ridicat de cenușă; acesta decurge în pat fluidizat la temperaturi sub cea de fuziune a cenușei, în atmosferă bogată în oxigen. Noul procedeu cunoscut sub denumirea de procedeul Winkler la temperaturi ridicate (HTW) se susține că prezintă o mare flexibilitate întrucît cu ajutorul lui se pot obține fie gaz de sinteză fie gaze combustibile cu puteri calorifice ridicate sau mai coborîte, precum și hidrocarburi lichide ca subproduse, cu un consum de oxigen mai redus decît alte procedee.

Compania nord-americană Mobil Oil a pus la punct o tehnologie complexă de gazificarea cărbunilor pe baza căreia pînă în anul 1989 urmează să se construiască o instalație industrială care urmează să prelucreze zilnic 63 000 t cu obținere în principal al metanului din care se va produce 167 500 barili/zi benzină. Ca suproduse vor rezulta 9100 barili/zi propan, 14 700 barili/zi izobutan și 660 t/zi sulf.

În Olanda s-a pus la punct un procedeu de gazificare subterană a cărbunilor care după afirmațiile autorilor prezintă randamente superioare de valorificare a cărbunelui în comparație cu procedeele de gazificare subterană existente.

Compania nord-americană Texaco a pus la punct un procedeu de gazificare a cărbunilor în suspensie apoasă sau de fracțiuni grele de hidrocarburi. Gazificarea are loc la temperaturi superioare celei de topire a cenușii, situație în care, procedeul poate fi aplicat atît la cărbunii care prin încălzire se aglomerează cît și la cei ce nu prezintă astfel de dificultăți. Temperatura ridicată de gazificare împiedică formarea de subproduse. Gazele rezultate din proces pot fi folosite fie ca gaze combustibile fie ca materie primă pentru sinteze chimice.

La Universitatea din North-Dakota s-a pus la punct un procedeu de lichefiere al cărbunilor în care cenușa din cărbune are rolul de catalizator în formarea din hidrocarburi policiclice a hidrocarburilor aromatice, în locul carbonatului de sodiu folosit drept catalizator în alte procedee.

Tot în S.U.A. s-a experimentat un procedeu de lichefiere a cărbunilor în care fracțiunile lichide rezultate sînt stabilizate printr-un procedeu ultrasonic. Autorii procedeului susțin că este primul procedeu de lichefiere care nu folosește

aditivi chimici pentru stabilizare. Din proces rezultă circa 50% din cărbunele introdus sub formă de pulbere, 30—40% sub formă de fracțiuni lichide și circa 10% apă.

Un procedeu complex de cocsificare și lichefiere a cărbunilor a fost pus la punct în S.U.A. pentru construirea unei așa-numite rafinării de cărbune la care investiția a fost apreciată la 400 mil. dolari. Noul procedeu constă în producerea simultană de cocs metalurgic, produse chimice și combustibili lichizi printr-un proces de lichefiere combinat cu piroliză și cocsificare, toate aceste operații decurgînd într-o singură fază. Ca prim obiectiv acest procedeu urmărește obținerea unui cocs de calitate superioară. Compania vest-germană Linde a pus la punct pe scară industrială un procedeu de piroliză cu o capacitate de prelucrare de 150 000 t/an benzină de piroliză care datorită unui nou sistem de schimb de căldură, urmat de răcire directă cu fracțiuni petroliere grele a gazelor de piroliză asigură evitarea formării cocsului în instalații.

Obținerea de benzină pe bază de gaze naturale prin procedeul Mobil Oil va fi utilizat pentru a acoperi circa 50% din necesarul de benzină al Noii Zeelande în anul 1984 prin construirea unei noi instalații catalitice a cărei construcție va începe în acest an.

Compania Pullman-Kellog a pus la punct un procedeu de cracare a fracțiunilor grele în vederea obținerii cu preponderență a fracțiunii de hidrocarburi mijlocii, în special de benzine. Fracțiunile grele rezultate de la distilarea atmosferică sînt supuse în prealabil unui proces de hidrosulfurare, prin care se elimină sulful și metalele grele și parțial sînt hidrogenate asfaltenele.

Compania Mobil Research a pus la punct un nou catalizator zeolitic cu ajutorul căruia din metanol se obțin benzine cu un indice octanic superior (90—96). Procedeul prezintă mult interes pentru țările care dispun de zăcăminte mari de gaz metan și nu dispun de țiței.

Tot pe linia unor noi catalizatori compania vest-germană Linde a pus la punct un catalizator selectiv în prezența căruia fracțiunile grele aromatice și compușii heterociclici sînt cracați în timp ce compușii alifatici nu suferă modificări structurale, situație în care fracțiunile petroliere grele pot fi supuse unor procese de hidrocracare în condiții foarte eficiente.

Compania nord-americană Engelhard Industries a pus la punct un procedeu catalitic de hidroizomerizare prin care o fracțiune C_4 brută este supusă în fază lichidă unui proces de hidrogenare în prezența unui catalizator în pat fix în vederea reducerii conținutului în butadienă și a izomerizării 1-butenei la 2-butenă. După izomerizare fracțiunea C_4 obținută poate fi folosită în procese de alchilare.

Pentru transportul lignitului la distanțe mari s-a ajuns la concluzia că este economic a fi peletizat. În acest scop, în S.U.A., s-a pus la punct un procedeu de măcinare după care este amestecat cu mici cantități de bitum folosit ca liant. După amestec, granulele sînt supuse uscării. Costul peletizării variază între 4 și 7 dolari/t. Tot pe linia valorificării superioare a lignitului este de menționat și un procedeu nord-american de gazificare subterană a lignitului care permite obținerea unui gaz combustibil de calități satisfăcătoare. Compania daneză Haldor Topsoe a pus la punct un procedeu de metanare a oxidului de carbon la presiuni înalte cu obținerea unui gaz natural substituit.

Chem. Eng. 3/1980

M.L.

Progrese în industria îngrășămintelor fosfatice

În vederea obținerii unui acid fosforic pur din acidul fosforic tehnic obținut prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, un grup de cercetători japonezi au pus la punct o nouă metodă de purificare ce constituie obiectul brevetului S.U.A., 4 207 303. În această metodă, acidul fosforic este purificat prin extracția cu solvenți organici în două trepte din care, în a doua treaptă se utilizează ca solvent izopropilcarbinolul. Înainte de a fi supus purificării acidul fosforic tehnic este neutralizat cu un hidroxid alcalin, sau cu amoniac sau cu sulfați, azotați sau halogenuri sau fosfați alcalini sau de amoniu. După această neutralizare parțială acidul fosforic este supus unei prime extracții în care drept solvent poate fi utilizat alcoolul metilic, alcoolul etilic, alcoolul izopropilic sau acetona într-un raport de 10—1000 părți acid fosforic. La neutralizare raportul P_2O_5: alcool este de 1 : 0,05—0,4 moli. Neutralizarea și extracția decurge la temperaturi sub 60°C. După separarea precipitatului format din impurități, prin filtrare, extrasul este supus distilării pentru separarea și recuperarea solventului. Acidul fosforic rezultat după prima extracție și după îndepărtarea solventului este tratat cu diizopropilcarbinol care extrage din masă acidul fosforic pur. Din extras acidul fosforic este reextras cu ajutorul apei.

Tot pe linia purificării acidului fosforic trebuie menționat un nou procedeu britanic pentru eliminarea impurităților de magneziu și aluminiu, ce constituie obiectul brevetului englez 2015985. Noua metodă constă din introducerea în acidul fosforic de ioni de fluor într-un raport de F : Al de 3,5—7,1. Prin acest adaos compușii de magneziu și aluminiu formează fluoruri cristaline care se separă prin decantare reducînd sensibil conținutul în magneziu și aluminiu al acidului fosforic astfel purificat.

În Japonia a fost pus la punct un procedeu de purificare a acidului fosforic obținut pe cale umedă, prin recuperarea uraniului antrenat din rocile fosfatice folosite ca materie primă. Acest procedeu, ce constituie obiectul brevetului S.U.A., 4207294, constă din recuperarea uraniului prin tratarea acidului fosforic brut cu un amestec de solvenți alcătuit din 0,3 moli acid octilfenilfosforic, 0,2 moli acid di-2 etilhexilfosforic și 0,03 moli trioctilfosfin oxid dizolvate în lampant. Compușii de uraniu extrași cu ajutorul acestui amestec de solvenți sînt separați sub formă de fluorură prin tratarea extrasului cu un amestec de acid fluorhidric 5 M și acid sulfuric 3 M. După extracția cu solvenți ai compușilor de uraniu, acidul fosforic este utilizat în continuare la fabricarea îngrășămintelor..

O altă metodă de recuperare a uraniului din acidul fosforic obținut pe cale umedă, pusă la punct de compania Westinghouse Electric, care constituie obiectul brevetului S.U.A. 4206049 constă din trecerea acidului fosforic brut conținînd uraniu și fier, precum și impurități organice printr-un dispozitiv de separare prin osmoză inversă. Dispozitivul conține cel puțin o membrană semipermeabilă capabilă să concentreze uraniul. Prin membrană trece majoritatea cantității de acid fosforic introdusă în instalație, impuritățile organice, compușii de uraniu și cei de fier rămînînd în interiorul spațiului închis de membrană. Acest concentrat de uraniu este diluat cu apă pentru a se ajunge la o concentrație de apă: uraniu de 5—15 : 1. După diluare concentratul de uraniu este trecut printr-un al doilea dispozitiv de osmoză inversă, echipat, de asemenea, cel puțin cu o membrană semipermeabilă destinată concentrării uraniului. După această a doua operație întreaga cantitate de acid fosforic existentă în concentrat este eliminată, din instalație rezultînd un concentrat conținînd numai compuși de uraniu, de fier, precum și impurități organice. Acest concentrat este tratat cu hidrogen sulfurat care precipită fierul sub formă de sulfură. După filtrarea sulfurii de fier concentratul de uraniu este supus unei barbotări cu oxigen la cald pentru eliminarea compușilor organici. În final, rezultă un concentrat de oxid de uraniu.

În Austria s-a pus la punct o nouă metodă de îmbogățire a uraniului folosind forța centrifugă în procesul de separare ca și în procesele de îmbogățire prin centrifugare a gazelor, numai că în acest procedeu este necesară o singură trecere a gazelor conținînd hexafluorură de uraniu.

În R. P. Polonă s-a pus la punct un nou reactor de contact pentru fabricarea acidului sulfuric din bioxidul de sulf provenit din prăjirea piritelor într-un procedeu de conversie în două trepte. Bateria de reactoare folosită are fiecare reactor echipat cu un coș pentru catalizator de formă cilindrică, verticală și cu un schimbător de căldură coaxial exterior între care circulă gazele. Avantajele noului tip de reactor sînt următoarele:

— o activitate catalitică superioară datorită distribuției uniforme a gazelor pe suprafața catalizatorului;

— o ușoară înlocuire a catalizatorului;

— prevenirea contaminării cu impurități provocate de curgerea tangențială

a gazelor din reactoarele convenționale;
— un randament ridicat în recuperarea căldurii, reducînd la minim pierderile de căldură;
— o asamblare ușoară a reactoarelor, o exploatare ușoară și acces ușor pentru reparații și întreținere.

Tot în R. P. Polonă s-a experimentat o nouă sobă de contact pentru oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf echipată cu mai multe straturi de catalizator de pentaoxid de vanadiu. În instalația descrisă se folosește ca materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric sulful elementar care este ars într-un curent de aer preîncălzit, cu formare de bioxid de sulf. Gazele ce părăsesc instalația de ardere a sulfului conțin 10% bioxid de sulf și au temperatura de 430°C. Aceste gaze intră în primul din cele trei straturi umplute cu pentaoxid de vanadiu unde are loc oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf. La ieșirea din primul strat al zonei de oxidare gazele au temperatura de 602°C și sînt răcite la 440°C cu ajutorul unui schimbător de căldură în care se obține abur supraîncălzit, înainte de a fi introduse în cel de al doilea strat de catalizator. La ieșirea din acestea, ele sînt răcite într-un schimbător de căldură cu ajutorul aerului proaspăt necesar combustiei sulfului. După răcire, gazele sînt introduse în al treilea strat de catalizator de unde după oxidare sînt răcite, de asemenea, cu aer. Apoi gazele sînt trecute în instalația de absorbție a trioxidului de sulf. După absorbția acestuia în gazele reziduale rămîn 0,6% bioxid de sulf. Aceste gaze sînt încălzite la temperatura de 420°C și apoi reintroduse într-o altă instalație de oxidare similară cu prima. După ce părăsește ultimul strat de catalizator al acestei instalații gazele sînt răcite la temperatura de 180°C înainte de absorbția finală a trioxidului de sulf. Conversia globală a bioxidului de sulf la trioxid de sulf prin procedeul descris este de 99,74%.

În Uniunea Sovietică s-a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea amofosului cu un consum mai redus de acid fosforic.

În noul procedeu, acidul fosforic este parțial înlocuit cu apatită prin adaosul de 21,9% apatită față de cantitatea de acid fosforic necesară. Prin această modificare capacitățile de producție ale instalațiilor pentru fabricarea amofosului sporesc cu 16,2%, iar consumul de acid fosforic se reduce de la 0,55 la 0,4 t P_2O_5 pe tona de amofos.

Compania nord-americană Tennesee Valley Authority a pus la punct un procedeu de fabricare a îngrășămintelor complexe de tipul uree-polifosfați de amoniu pornind de la uree-fosfați. Prin noul procedeu se pot obține îngrășăminte lichide de tip uree—polifosfați de înaltă puritate conținînd minim 45% N + + P_2O_5 sau îngrășăminte solide conținînd minim 70% N + P_2O_5 dacă ureea este folosită ca agent de condensare în uree-fosfați.

În acest procedeu ureea-ortofosfatul este încălzit la presiunea atmosferică pînă se topește. Topitura este amestecată continuu pentru a se asigura controlul spumei formate prin degajarea bioxidului de carbon și pentru a ușura eliminarea acestuia în atmosferă.

Topitura este astfel menținută timp de cîteva minute timp în care are loc simultan un proces de piroliză parțială a ureei în paralel cu condensarea ortofosfatului rămas disponibil cu ureea—ortofosfatul nedescompus. În cazul îngrășămintelor lichide cantitatea de uree supusă pirolizei reprezintă 0,05—0,578 moli pe molul de acid fosforic, iar cantitatea de ortofosfat condensat reprezintă pînă la 90% din cea devenită liberă prin piroliza ureei. În cazul îngrășămintelor solide cantitatea de uree supusă pirolizei reprezintă 0,05—0,248 moli pe molul de acid fosforic, iar cantitatea de ortofosfat condensat reprezintă pînă la 45% din cea disponibilizată prin piroliza ureei. Topitura astfel realizată reprezintă un amestec de uree și polifosfat de amoniu. Formula generală a polifosfatului de amoniu este $(NH_4)_n\ H_2P_n\ O_{3n+1}$ în care n variază între 1,05 și 3 pentru îngrășămintele lichide și între 1,05 și 1,4 pentru îngrășămintele solide. Pentru obținerea îngrășămintelor lichide topitura conținînd uree-polifosfat de amoniu este dizolvată într-o soluție apoasă de amoniac, în care cantitatea de amoniac liberă este suficientă pentru aducerea soluției la pH neutru. În aceste condiții de pH, se asigură o solubilitate maximă a polifosfatului de amoniu și un efect corosiv minim al soluției. O precipitare ulterioară a biuretului este împiedicată prin adaosul unei cantități suplimentare de uree care să dea soluției un raport uree: biuret mai mare de 16 : 1.

Pentru obținerea de îngrășăminte solide topitura pregătită ca mai sus este supusă granulării într-un granulator cu tambur în amestec cu pulberile fine ce se reciclează, iar granulele rezultate sînt răcite și separate pe sorturi. Procedeul este brevetat în S.U.A. cu nr. 4217128.

În Canada s-a pus la punct un procedeu de fabricarea fosfatului de potasiu ce constituie obiectul brevetului canadian nr. 1078582. În acest procedeu se folosesc ca materii prime acid fosforic cu 30—75% P_2O_5 și clorură de potasiu într-un raport molar P : K de 1—1,25 : 1 la temperatura de 220—250°C. Pentru ușurarea eliminării acidului clorhidric prin masa de reacție se suflă aer.

Produsul de reacție se răcește căpătînd forma unui produs solid cu aspect sticlos al cărui conținut în acid liber este de sub 15% P_2O_5.

O altă variantă de condiționare a fosfatului de potasiu constă în hidroliza produsului cu apă la temperaturi de 100—120°C situație în care fosfatul de potasiu cristalizează. Produsul poate fi utilizat și la fabricarea îngrășămintelor lichide întrucît este solubil în apă. Institutul politehnic din Vroclav — Polonia a pus la punct un interesant procedeu pentru fabricarea îngrășămintelor multicomponente care permite și eliminarea formării de fosfogips.

Noul procedeu constă din atacul fosforitelor cu un amestec de acid sulfuric și sulfat de amoniu format din procesul de conversie a fosfogipsuiul în carbonat de calciu. Refolosind fosfogipsul noul procedeu permite reducerea consumului de acid sulfuric cu peste 25% și o utilizare integrală a fosfogipsului. Cu ajutorul noului procedeu se poate obține un îngrășămînt complex de tip NPK și carbonat de calciu ce poate fi folosit, de asemenea, la tratarea anumitor soluri acide. Acest carbonat de calciu conține minim 72,5% $CaCO_3$ și 2—10% sulfat de amoniu. Pentru fabricarea îngrășămintelor granulate compania japoneză Surnitomo a pus la punct un procedeu de granulare economic din punct de vedere energetic, care constă din adăugarea în masa de îngrășăminte a unui amestec de polimeri, ce au rolul de absorbanți ai apei, înainte de granulare. Polimerii introduși reduc conținutul în umiditate al îngrășămintelor reducînd astfel consumul de energie necesar pentru uscare.

Ca absorbant se folosește un amestec de polimeri de acetat de vinil—acrilat de metil în proporție de 1 : 1, în mediu de metanol și hidroxid de sodiu. Acest amestec se menține în amestec o oră la 25° C și apoi 5 ore la temperatura de 65°C. Capacitatea de absorbție a acestui amestec de polimeri este de 730%. Acest amestec se introduce în proporție de 0,1 părți la 221 părți sulfat de amoniu, 62 părți uree, 265 părți clorură de potasiu, 16 părți ureoformaldehidă, o parte nisip și un adaos de fosfat de amoniu (439 părți acid fosforic și 65 părți amoniac).

Amestecul este tratat cu 62 părți acid sulfuric 98% și 29 părți amoniac, și apoi supus granulării la temperatura 80°C. Acest produs conține 3,1% apă, iar duritatea granulelor este mai mare decît cea a granulelor convenționale conținînd 0,7% apă.

Pentru fabricarea îngrășămintelor chimice în suspensie compania vest-germană Schering a pus la punct o nouă metodă care asigură o creștere a stabilității acestora în timpul depozitării în sensul că se reduce tendința de separare a fazelor și de creștere a cristalelor substanțelor chimice aflate în suspensie apoasă. Pentru realizarea acestei calități noul îngrășămînt conține un silicat de aluminiu și magneziu hidratat și un agent de dispersie care poate fi sorbit, alcoolul polivinilic, caseinatul sau hidrolizate de amidon, în proporție de 0,1—14%. Tot ca agent de dispersie poate fi folosit un amestec de 0,1—6% polifosfat de sodiu sau 0,1—8% acizi lignin sulfonici sau săruri ai acestora cu sorbită sau alcool polivinilic. De asemenea, rezultate bune se obțin și la folosirea ca agent de dispersie a unui amestec de 0,1—6% polifosfat de sodiu cu 0,1—8% acizi lignin sulfonici sau sărurile acestora. Proporțiile indicate se referă la greutatea totală a îngrășămintelor. În cadrul îngrășămintelor preparate ca mai sus se pot include microelemente, elemente nutritive secundare, precum și

pesticide. Din elementele nutritive introduse trebuie să fie cel puțin unul sub forma unei sări solubile în apă. În soluția pregătită cu una din săruri se introduc sub amestecare continuă și răcire, celelalte elemente nutritive. Procesul de măcinare umedă, continuă pînă se obține finețea dorită, după care se adaugă silicatul de aluminiu și magneziu, precum și agentul de dispersie ales.

Compania vest-germană Hoechst a pus la punct un procedeu pentru fabricarea de îngrășăminte complexe sub formă de pastă solubilă în apă. Conținutul în elemente nutritive solubile în apă a acestei paste este de 58—88%, iar cel de microelemente de 0,5%. Îngrășămîntul mai conține și 4—12% poliglicoleter. Prepararea acestui nou tip de îngrășămînt constă din dizolvarea a 4—12 părți poliglicoleter în 8—25 părți apă, la temperaturi variind între 35 și 100°C și din introducerea în această soluție a îngrășămintelor chimice dorite, sub forme solubile în apă. Ca exemplu al acestui procedeu ce constituie obiectul brevetului vest-german 2846831, se menționează următoarea formulă: 7,5 părți poliglicol 6000 dizolvată în 11,3 părți apă la temperatura de 60—70°C. În soluția astfel preparată se introduc 34,17 părți uree, 19,84 părți fosfat monoamoniacal, 25,17 părți clorură de potasiu precum și mici cantități de microelemente. Prin amestecare se obține o fază omogenă care este răcită la 25°C. După răcire, pasta conține 18% N, 12% P_2O_5, 15% K_2O și 2% microelemente. *p*H-ul pastei este 2,8 iar densitatea 1,455 la temperatura de 20°C. Pasta nu se separă în componente, după cîteva săptămîni de depozitare nici la temperatura camerei, nici la 40°C și nici la —10°C.

Compania japoneză Takeda a pus la punct o metodă de eliminare a fosfaților din apele reziduale menajere prin coagulare și sedimentare.

Pentru realizarea acestei separări, apele reziduale conținînd fosfați sînt amestecate cu apă de mare într-o proporție de 10—30% volum apă de mare, corectîndu-i-se *p*H-ul la 9,3—10,5. Pentru accelerarea coagulării se adaugă ca agent coagulant 1—10 părți la milion un coagulant pe bază de polimer organic. Sedimentul format în aceste condiții are un conținut ridicat de fosfor și poate fi utilizat ca îngrășămînt. De obicei, acest sediment conține după uscare 95% fosfați față de numai 93% cît rezultă la precipitatul obținut prin precipitare cu var.

Un procedeu interesant de recuperare a stronțiului din apatite a fost pus la punct în Uniunea Sovietică. Această recuperare s-a dovedit a fi posibilă în cazul în care la atacul apatitelor în locul acidului sulfuric este folosit acidul azotic, atacul nitric fiind în prezent larg răspîndit în multe instalații din lume.

Cînd apatita este descompusă cu acid azotic, compușii de stronțiu trec în azotat care avînd o solubilitate limitată precipită.

Pe această cale, 60—80% din azotatul de stronțiu format la atacul apatitei cu acid fosforic se separă sub formă de precipitat din soluția de acid azotic-acid fosforic. Din cercetările efectuate a rezultat că cel mai bun randament de recuperare a stronțiului se realizează în cazul folosirii pentru atacul apatitei a unui acid azotic avînd o concentrație de 54%. Precipitatul format după atac se separă prin decantare. După separarea fazei lichide rămîne un concentrat bogat în azotat de stronțiu care este tratat cu apă fierbinte în proporție de 1 : 1 în vederea separării reziduului insolubil. După filtrarea și răcirea soluției, azotatul de stronțiu, cristalizează. Cristalele după separare sînt redizolvate în apă, iar soluția obținută este adusă la un *p*H de 6—6,5.

În aceste condiții precipită fosforul, fluorul, fierul și aluminiul. După eliminarea acestor impurități prin filtrare soluția de azotat de stronțiu purificat este tratată cu amoniac și bioxid de carbon cu formare de carbonat de stronțiu insolubil și azotat de amoniu care rămîne în soluție. Gradul de recuperare al stronțiului din apatită prin acest procedeu atinge 66%.

În fabricarea acidului fosforic prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric un grup de cercetători din Leningrad au pus la punct o nouă metodă care constă din filtrarea precipitatului de hemihidrat și spălarea acestuia cu o soluție conținînd 0,005—0,15% clorhidrați ai aminelor izoalifatice C_{14-15}.

Pentru purificarea acidului fosforic obținut pe cale umedă în S.U.A. s-a pus la punct o nouă metodă care constă din încălzirea acidului fosforic în utilaje din grafit prin trecerea unui curent alternativ prin masa de acid. Acidul fosforic este încălzit în aceste condiții la temperaturi între 550—650°C situație în care apa se evaporă și concentrația acidului crește pînă la 80—86% P_2O_5. La această concentrație impuritățile solide precipită și sînt eliminate prin filtrare. Experimentările practice au dovedit că filtrarea decurge în condiții mai bune dacă după concentrare acidul este diluat la sub 75% P_2O_5.

Compania japoneză Toyo Soda a pus la punct un alt procedeu pentru purificarea acidului fosforic obținut pe cale umedă prin extracția acestuia cu un solvent organic. Extracția decurge în două trepte, în fiecare treaptă folosindu-se *n*-butanol sau alcool izoamilic sau metilizobutilcetona.

În S.U.A. s-au pus la punct două metode pentru recuperarea acidului fluorhidric din acidul hidrofluosilicic. Într-una din acestea, ce face obiectul brevetului S.U.A. 4213951, soluția apoasă de acid hidrofluosilicic este tratată cu hidroxid de sodiu pînă la atingerea unui *p*H de 11—14. În aceste condiții fluorura de sodiu precipită din soluția de silicat de sodiu. Soluția rămasă după filtrare este retratată cu o nouă cantitate de acid fluosilicic cu formarea unui nou șlam cu un *p*H între 7 și 9. Șlamul format este saturat cu hidroxid de sodiu și apoi adus la fierbere pentru precipitarea bioxidului de siliciu. După filtrare bioxidul de siliciu este separat, iar soluția este supusă evaporării pentru recuperarea fluorurii de sodiu. Fluorura de sodiu este tratată cu acid sulfuric pentru obținerea acidului fluorhidric.

Un procedeu de extracție și recuperare simultană a uraniului și a vanadiului din acidul fosforic obținut pe cale umedă constituie obiectul brevetului S.U.A. 4212849. Noul procedeu care asigură un grad de recuperare a uraniului de peste 99% și a vanadiului de peste 85% constă din tratarea acidului fosforic cu un amestec de acid diarilalchilfosforic, oxid de trialchilfosfină și un solvent organic, raportul molar dintre cei doi componenți fiind de 1 : 3 pînă la 4 : 5 iar concentrația de oxid de trialchilfosfină în faza organică fiind de 0,05—1 molar.

După extracție faza organică conține uraniu și vanadiul separat din faza apoasă. Faza organică este spălată cu hidroxid de sodiu pentru a ajunge la un *p*H de 5,5—8,4 la care vanadiul precipită. Prin alcalinizarea fazei apoase în continuare la un *p*H de peste 8,4 precipită uraniul. Procedeul permite purificarea acidului fosforic și de alte impurități ca itriul, fierul, zincul, precum și a altor metale existente în cantități mici ca impurități în acidul fosforic.

Compania nord-americană Tennessee Valley Authority a pus la punct un nou procedeu discontinuu pentru obținerea unui îngrășămînt lichid de tipul polifosfat de amoniu — uree din uree-fosfat cristalizată obținută la rîndul ei din acid fosforic rezultat pe cale umedă și uree. Ureea—fosfatul este amonizat și apoi încălzit pentru condensarea ortofosfatului la polifosfat și formarea unei topituri de uree fosfat de amoniu. Procesul decurge la temperatura de 110—130°C. Topitura rezultată constă dintr-un amestec de uree, ortofosfat de amoniu și polifosfat de amoniu. După răcire ea este dizolvată într-o soluție apoasă amoniacală, rezultînd un îngrășămînt cu 10—15% N și 16—30% P_2O_5. Din cantitatea totală de fosfat de 10—50% se găsește sub formă de polifosfat.

Durata de fabricație a unei șarje este de 20—45 min.

Aceeași companie a pus la punct și un procedeu pentru obținerea polifosfatului de potasiu și amoniu. În acest procedeu ureea—fosfatul obținut din acid fosforic preparat pe cale termică este încălzită cu fosfat monopotasic într-un raport molar de 0,25—4,0 : 1 la temperaturi între 130 și 200°C cu formare de polifosfat de potasiu și amoniu. Acesta este dizolvat într-o soluție apoasă amoniacală cu formarea unui concentrat lichid conținînd peste 50% elemente nutritive. O altă variantă a acestui procedeu constă din amestecarea acidului fosforic conținînd 54—76% P_2O_5 cu uree la un raport molar uree: acid fosforic de 0,5—2,0 : 1 și fosfat monopotasic la un raport molecular uree : fosfat monopotasic de 0,25—4 : 1.

Amestecul astfel preparat se încălzește la temperatura de 130—200°C cu formare de polifosfat de amoniu și potasiu. Topitura obținută este dizolvată după răcire într-o soluție apoasă amoniacală formînd un îngrășămînt lichid cu peste 50% elemente nutritive.

Institutul de cercetări pentru industria chimică de bază din Leningrad a pus la punct un procedeu pentru fabricarea de îngrășăminte pe bază de azot, fosfor și magneziu ce constituie obiectul brevetului sovietic nr. 735584. În acest procedeu ca materie primă se folosesc fosforite ce conțin ca impurități carbonat de magneziu. Acestea sînt tratate cu acizi minerali în prezența sulfatului de amoniu, în vederea solubilizării magneziului. După solubilizare, întreaga masă este filtrată pentru separarea fosforitei libere de magneziu, de soluția acidă conținînd ionii de magneziu.

Filtratul este amonizat cu formare în suspensie de fosfat de amoniu și magneziu care după filtrare este granulat și uscat. Soluția acidă conținînd ionii de magneziu este încălzită la temperatura de 90—95°C înainte de amonizare. Pentru a evita pierderile de amoniac la amonizare cantitatea de amoniac introdusă trebuie să neutralizeze numai 80—90% din cantitatea de acizi din soluție.

În R. F. Germania s-a elaborat un procedeu de obținere a îngrășămintelor chimice pe bază de biomasă. Aceasta este tratată cu compuși carbonilici sau tiocarbonilici sau cu compuși cu care se formează aminoplaste sau fenoplaste. Ca exemplu se citează folosirea a 1000 g nămoluri active cu un conținut de 8,5% substanță uscată, căreia i se adaugă 90 g monometiluree. După amestecare produsul este încălzit la 80°C timp de 20 min și apoi răcit la 50°C. După amestecare produsul este neutralizat cu lapte de var și filtrat. Filtratul este concentrat sub vid rezultînd 160 g produs finit cu 14,2% azot și 1,5% fosfor.

Fert. Abs. nov.-dec. 1980

M.L.

Noi căi de reducere a consumului de energie în industria amoniacului

Ca urmare a creșterii prețului hidrocarburilor în ultimii ani activitatea de cercetare axată pe reducerea consumului de energie în fabricația amoniacului a cunoscut o mare amploare. Trecerea la linii tehnologice de capacități mari de producție (pînă la 2 000 t/zi amoniac) și folosirea de compresoare centrifugale trebuie considerată ca o primă etapă în acțiunea de reducere a consumurilor energetice. În ultimul timp se remarcă noi soluții menite să contribuie la reducerea în continuare a consumurilor energetice și în cadrul instalațiilor cu capacități de producție mai mici. Între acestea trebuie menționat procedeul PARC perfecționat de compania nord-americană Kinetics Technology International (KTI).

Procedeul PARC cuprinde următoarele cinci faze principale: separarea aerului, reformarea cu vapori, recuperarea energiei, purificarea gazului de sinteză prin absorbție alternată și sinteza amoniacului.

În instalația de separare a aerului se urmărește obținerea azotului necesar sintezei și a unui oxigen impur care este folosit în amestec cu aerul pentru secția de reformare. Reformerele funcționează la o presiune de 28 at. și la o temperatură de 815—845°C. Gazele de ardere rezultate din reformer sînt răcite la circa 150°C cu ajutorul aerului și a gazului metan ce sînt astfel preîncălzite înaintea introducerii acestora în reformere. Gazele de sinteză rezultate din reformer sînt răcite la circa 350°C înainte de a intra în instalația de conversie, căldura rezultată fiind recuperată sub formă de abur și abur supraîncălzit. După răcire gazele de sinteză sînt introduse într-o instalație de conversie care funcționează la temperatură ridicată (circa 400°C) în care, circa 75% din cantitatea de oxid de carbon existentă este trecută în bioxid de carbon și hidrogen.

Apoi gazele sînt răcite într-o instalație de recuperare a energiei de la 400 la 65°C, în care răcirea se realizează cu ajutorul unui circuit de triclorfluormetan, care după încălzire este destins obținîndu-se astfel, prin acționarea unei turbine, circa 43% din necesarul de energie electrică al instalației.

După răcirea la temperatura mediului ambiant, gazul de sinteză brut este purificat cu ajutorul unei instalații HYSIV concepută de compania Union Carbide care conține zece adsorbere. Fiecare adsorber este supus unui ciclu de adsorbție, detentă și purjare în care recuperarea hidrogenului este asigurată în proporție de 85%. Prin folosirea azotului în faza de purjare, gradul de recuperare al hidrogenului crește la 91%. În instalația descrisă din cele zece adsorbere numai trei sînt simultan în faza de adsorbție celelalte șapte aflîndu-se în același interval de timp în diverse faze de regenerare. În instalația de sinteză a amoniacului, datorită purității reactanților, o serie de utilaje existente în instalațiile convenționale au fost suprimate (schimbătorul de căldură de gaze reci, condensatorul răcitor secundar, separatorul secundar de amoniac etc.).

Puritatea ridicată a gazelor de sinteză elimină, de asemenea, necesitatea unei instalații de recuperare a gazelor purjate singura purjare necesară fiind cea a gazelor dizolvate în amoniac.

Toate aceste modificări permit realizarea unor consumuri de resurse energetice pentru o instalație de amoniac de 400t/zi în comparație cu procedeele convenționale optimizate (tabelul 1).

Luînd ca nivel de prețuri cele din S.U.A. din semestrul I al anului 1980 o instalație PARC de 400 t/zi amoniac este estimată la 31 400 000 dolari, iar o instalație convențională de aceeași capacitate la 27 000 000 dolari. În aceste valori nu sînt incluse depozitele ci numai instalația propriu-zisă, inclusiv turnurile de răcire. Consumul total de energie exprimat în milioane BTU pe tona de amoniac este de 35,398 în cazul procedeelor convenționale optimizate și de numai 32,131 în cazul procedeului PARC, situație în care noul procedeu permite o reducere a consumului total de energie cu circa 11% față de cele mai bune procedee existente. Oricum în costul amoniacului consumul energetic are o pondere foarte mare, reducerea acestuia permițînd în cazul menținerii constante a prețurilor resurselor energetice o reducere a costului amoniacului cu peste 6%.

Nitrogen nr. 127/1980.

M.L.

Un nou bactericid

Noul bactericid denumit „Sulfochlorantine" este fabricat în U.R.S.S. și este utilizat pentru dezinfectarea și spălarea suprafețelor și a diferitelor materiale tehnologice, precum și în industria alimentară și la albirea textilelor; datorită proprietăților sale antiseptice se poate utiliza și la albirea catgutului.

Acest produs rămîne stabil, la o depozitare corectă, timp de mai mulți ani. Este foarte puțin toxic și are proprietăți bactericide de 5—10 ori mai mari decît ale cloraminelor. Preparatul se dizolvă în apă 25—30 g/l și dizolvarea completă are loc după 15—90 s în funcție de concentrație. La o concentrație de 0,1—0,2% se obține un efect bactericid; la concentrații de 0,3—0,4% prezintă caracteristici detergente bune, ceea ce permite să se efectueze spălarea și dezinfectarea materialelor într-o singură operație tehnologică.

Informations Chimie hebdo, nr. 610 dec., 1980, p. 10

L.B.

Tabelul 1

	Producție Parc	Producție convențională optimizate
Gaze naturale		
— ca materie primă, mil. Btu/t	0,374	6,424
— combustibil, mil. Btu/t	28,424	28,281
Energie electrică kWh	353,43	746,79
Abur	0,0	1,232 t
Apăr de răcire mii gal	74,5	46,5
Apă dedurizată mii gal.	0,264	0,429

Un nou procedeu de fabricare a seleniurii de zinc

Un procedeu nou de preparare a seleniurii de zinc prin fuziune (metalurgia pulberilor) a fost pus la punct de un laborator de fizică a solidelor (Mendon — Bellevue). Seleniura de zinc se obține printr-o sinteză directă și simplă plecînd de la zinc și seleniu foarte pur. Această metodă se deosebește de alte sinteze industriale (pe cale chimică, sau prin reacția hidrogenului seleniat cu zincul) prin prețul de cost avantajos și rapiditate.

Prin această metodă se pot obține și cantități mai mari de ZnSe (1 kg), ceea ce corespunde și necesităților industriale. Caracteristicile seleniurii de zinc obținute în special transparența în domeniul razelor infraroșii sînt compatibile cu utilizarea sa ca ferestre pentru laser.

Informations Chimie hebdo, nr. 610, dec, 1980, p. 9.

L.B.

Un proces îmbunătățit de fabricare a ureei

Societatea Mitsui Toatsu Chemicals Inc' din Japonia a pus la punct un procedeu îmbunătățit pentru fabricarea ureei, denumit Total Recycle D și care este de fapt procedeul Total Recycle C modificat. Singura diferență dintre aceste procedee este instalarea unei unități de separare la presiune înaltă între secția de sinteză și instalația de descompunere convențională. Această schimbare, totuși, îmbunătățește simțitor consumul de utilități, al procedeului. De asemenea, pentru granularea ureei se utilizează un procedeu cu strat fluidizat prin care se pot obține granule cu dimensiuni mai mari, care sînt mai rezistente la sfărîmare și aglomerare, în timpul depozitării și transportului.

Acest procedeu are următoarele avantaje: un preț de cost mai scăzut și o instalație mai compactă, un consum de utilități mai scăzut, un sistem îmbunătățit de control al poluării aerului și un sistem de lucru mai ușor.

Nitrogen, nr. 128, nov.-dec. 1980, p. 38—43.

B.L.

Utilizarea electrolizei apei pentru producerea amoniacului

Pentru fabricarea amoniacului, utilizarea electrolizei poate fi o tehnologie competitivă. Electrolizoarele Norsk Hydro sînt proiectate cu filtre prese bipolare care au avantajul că sînt mai compacte, au un aranjament electric simplu și prezintă probleme minime de întreținere. Pentru producerea hidrogenului la scară industrială, electrolizoarele sînt conexate într-un aranjament în serie / paralel. Azotul necesar este produs prin lichefierea și separarea aerului. Hidrogenul și azotul trec, în recipiente de gaz separate unde se stabilizează presiunea gazului. Deși hidrogenul este foarte pur, el conține o cantitate foarte mică de oxigen (0,1—0,2%) care trebuie îndepărtată deoarece oxigenul este o otravă pentru catalizator. Îndepărtarea oxigenului se realizează printr-o combustie catalitică în care o cantitate mică de hidrogen reacționează cu oxigenul prezent și se produce cantitatea corespunzătoare de apă. Purificarea are loc imediat după amestecarea hidrogenului și azotului și amestecul purificat trece într-un recipient care servește ca tampon pentru secția de sinteză a amoniacului.

Gazul de sinteză este apoi comprimat la presiunea de sinteză a amoniacului care este sintetizat pe catalizatorul corespunzător.

Acest procedeu este mult mai simplu în comparație cu cel care utilizează ca materie primă, hidrocarburi și nu conține procese complicate care lucrează la presiuni și temperaturi înalte. De asemenea, din punctul de vedere al consumului de energie, electroliza apei bazată pe tehnologia actuală este favorabilă în comparație cu alte alternative.

European Chemical News, 36, nr. 966, 1981, p. 20

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În acest an, capacitatea de producție a acidului sulfuric la complexul Electrolytic-Zinc Co. din Australia va crește cu 143 000 t/an, cînd o nouă instalație de 800 t/zi, construită de Lurgi GmbH din R. F. Germania, va intra în funcțiune. Noua instalație va înlocui două din instalațiile curente, capacitatea de producție totală ajungînd la 419 000 t/an. Acidul sulfuric obținut va fi utilizat la producerea îngrășămintelor cu azot și cu fosfor, precum și a sulfatului de aluminiu.

Sulphur, nr. 150, sep .-oct. 1980, p. 15.

L.B.

Pentru a reduce importul de acid sulfuric din Spania, care în ultimul an s-a ridicat la 250 000 t, Societatea Lurgi va construi pentru Foret S.A. o nouă instalație de acid sulfuric situată la Palos de Frontera în Huelva, care va avea o capacitate de 300 000 t/an și care se prevede a intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1982. Ea va furniza acid, complexului de îngrășăminte cu fosfor a lui Foret.

Sulphur, nr. 151, nov.—dec. 1980, p. 12.

L.B.

În India, la Paradeep, se va construi o mare instalație de fosfat diamoniacal (DAP). La început instalația va putea produce 150 000 t/an, pentru ca mai tîrziu să atingă 300 000 t/an. Tot în India, Societatea The Fertilizer Corp. of India a construit, în cadrul complexului Sindri, o instalație de superfosfat simplu cu o capacitate de 36 000 t/an P_2O_5, față de capacitatea originală de superfosfat triplu de 156 000 t/an P_2O_5.

Phosphorus and Potassium. nr. 110 nov.—dec., 1980 p.14.

L.B.

Societatea Uhde din R. F. Germania va construi la Svetlogorsk, în apropiere de Mogilev (U.R.S.S.) o instalație de fibre poliesterice cu o capacitate totală de 230 000 t/an, din care 200 000 t/an fibre poliesterice iar 30 000 t/an fire poliesterice de calitate tehnică, produse pe o instalație separată. Tehnologia de fabricare se va baza pe procedeul Hoechst.

Europevn Chemical Nevs, 17, 1980, p. 47. L.B.

Societatea Esso Chemie B. V. își va mări capacitatea de fabricare a acidului azotic de la uzina de îngrășăminte de la Rozenburg, în apropiere de Rotterdam, de la 270 000 la 355 000 t/an. Producția suplimentară de acid azotic va permite să se obțină fie azotat de calciu și amoniu, fie azotat de uree și amoniu în funcție de cererea de pe piață. În funcție de produsul ales, capacitatea uzinei va putea să ajungă la 450 000 t/an azotat de calciu și amoniu sau la 285 000 t/an soluție de azotat de amoniu și nree. Instalația va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an.

Information Chimie hebdo, nr. 608,1980, p. 13.

L.B.

În Senegal vor intra în funcțiune o instalație de acid sulfuric de 1 700 t/an și o instalație de acid fosforic cu o capacitate de 600 t/zi P_2O_5. Aproximativ jumătate din acidul fosforic produs va fi utilizat într-o instalație de granulare a îngrășămintelor, care va fi situată la M'bao unde se vor produce superfosfat triplu și îngrășăminte compuse, iar restul de acid va fi exportat, în special, în India.

Sulphur, nr. 151, nov.—dec. 1980, p. 14.

L.B.

Societatea PT Petrokimia din Indonezia are un program de dezvoltare care cuprinde construcția unei instalații de acid sulfuric de 500 000 t/an și a unei instalații de acid fosforic de 160 000 t/an P_2O_5.

De asemenea, va mai pune la punct instalațiile pentru producerea a 250 000 t/an sulfat de amoniu, 500 000 t/an îngrășăminte TSP/DAP /NPK, 12 000 t/an florură de amoniu și 500 000 t/an ciment din ghips. Aceste instalații vor fi situate la Gresik, unde există în exploatare instalații de 140 000 t/an acid sulfuric, 31 000 t/an N sulfat de amoniu, 58 000 t/an N— amoniac 21 000 t/anN-uree, 130 000 t/an îngrășăminte complexe și 150 000 t/an P_2O_5 — superfosfat triplu.

Sulphur, nr. 151, nov.—dec. 1980, p. 15.

L.B.

Societatea Stamicarbon va construi în Kenya prima instalație de îngrășăminte, care va fi gata în aproximativ 30 de luni, respectiv în 1983. Ea va avea o capacitate de 100 000 t/an MAP/ DAP, precum și de 130000 t/an CAN. Instalația va necesita aproximativ 56 000 t/an amoniac și 45 000 t/an acid fosforic, cînd va lucra la întreaga capacitate. Se estimează că în Kenya consumul de MAP/DAP și de azotați de amoniu va crește rapid.

Fertilizer International, nr. 140, febr. 1981, p. 4.

L.B.

În R. F. Germania, Societatea BASF a planificat dublarea capacității de producție a poliizobutilenei cu masă moleculară medie. Lucările vor fi gata anul acesta. Produsul, cunoscut sub denumirea de Oppanol B10, B12 și B15 este utilizat din ce în ce mai mult în industria materialelor plastice, pentru glazurarea termică. Poliizobutilena se utilizează, în special în industria de construcții, ca foi impermeabile. De asemenea, mai este folosită ca aditivi pentru cauciuc, compuși de etanșare, adezivi, lubrifianți, chewing gum.

European Chemical News 10, 1080, p. 39.

L.B.

Societatea Kemira Oy din Finlanda va extinde capacitatea de extracție a rocii fosfatice de la Kuapio de la 210 000 t/an la 500 000 t/an. Minereul conține 4% P_2O_5 și este concentrat la 36% P_2O_5.

De asemenea, la Siilinjarvi, societatea va extinde capacitatea de fabricare a acidului sulfuric de la 200 000 t/an la 290 000 t/an, iar a acidului fosforic de la 120 000 t/an P_2O_5 la 180 000 t/an P_2O_5. Aceste extinderi sînt necesare pentru producerea îngrășămintelor NPK.

European chemical News, 35, nr. 961, 1980, p. 35.

L.B.

Societatea Gulf Oil Chemicals a anunțat că a planificat să investească aproximativ 200 mil. $, într-o instalație pentru producerea alfa-olefinelor care va avea o capacitate de 100 000 t/an. De asemenea, este planificată o instalație adiacentă pentru lubrifianți sintetici. Acestea vor fi primele instalații europene ale lui Gilf Oil de alfa-olefine și lubrifianți sintetici.

Sociatatea mai are o instalație de etilenă de 300 000 t/an asociată cu o instalație de propilenă, la Europort.

European Chemical News, 35, nr. 961, 1980, p. 36.

L.B.

În Spania, Societatea Empresa Nacional de Fertilizantes S.A. a început producția la o nouă instalație de azotat de amoniu de 200 000 t/an. Această instalație este situată la Puertollano și poate produce fie azotat de amoniu (33,5% N), fie azotat de calciu și amoniu (26% N). Amoniacul pentru noua instalație este furnizat de o instalație adiacentă de 180 000 t/an, care utilizează în mod curent ca materie primă petrolul, dar care se preconizează ca în decurs de trei ani să treacă la utilizarea combustibilului greu.

Nitrogen, nr. 128, nov.-dec. 1980, p. 14.

L.B.

Societatea Coppée — Rust din Belgia va construi în U.R.S.S. patru instalații de acid fosforic.

Prima instalație a intrat în funcțiune în decembrie 1980 este situată la combinatul chimic Cherepovietz între Moscova și Leningrad și are capacitatea de 330 000 t/an P_2O_5 și se bazează pe procesul Prayon cu dihidrat. Complexul de îngrășăminte de aici cuprinde instalații pentru a produce MAP și alți fosfați de amoniu.

Fertilizer International, nr. 141, mar. 1981, p. 10.

L.B.

În America de Nord, societatea International Minerals & Chemicals Corp. (I.M.C.), va reîncepe, în luna martie anul acesta, producția de amoniac la instalația Starlington, deoarece se prevede o creștere a prețului amoniacului. Instalația va beneficia de îmbunătățiri privind consumul de energie și va avea o capacitate de 350 000 t/an. Inițial, producția va fi aplicată direct, dar apoi va trece să alimenteze instalația de DAP care va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an la New-Wales.

Fertilizer International nr. 141, mart. 1981, p. 10.

L.B.

În Libia se va construi a doua instalație de uree, contractată cu Uhde, care va avea o capacitate de 265 000 t/an N. Ea va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1984 sau începutul anului 1985. Instalația aceasta va utiliza tehnologia Stamicarbon ca și prima instalație furnizată de Foster Wheeler Italiana și va fi construită de două societăți din Italia, Societa Imprese Industriali și Belleli Industrie Mecaniche sub conducerea lui Uhde.

Fertilizer International, nr. 141, mar. 1981, p. 10.

L.B.

În următorii 5 ani, Zambia va extinde capacitatea de producere a acidului sulfuric cu o nouă instalație de 600 000 t/an, situată la Kafnel. De asemenea, va crește capacitatea de producere a amoniacului (materia primă — cocs sau antracit) la 60 000 t/an N și instalații adiționale vor produce sulfat de amoniu, acid azotic și azotat de amoniu, precum și îngrășăminte PK.

Se va extinde și instalația Matsapa de producere a azotatului de amoniu și acid azotic a cărei capacitate de producere a acidului azotic de 45 000 t/an N se va dubla în 1982.

Singura instalație de îngrășăminte a lui Cameroon, care a fost închisă din 1979, s-a redeschis și se prevede că va atinge întreaga capacitate la sfîrșitul acestui an. Complexul acesta, care depinde în întregime de materiale din import, va produce aproximativ 50 000 t/an îngrășăminte complexe, aceeași cantitate de sulfat de amoniu și 20 000 t/an superfosfat simplu.

Fertilizer International, nr. 141. mar. 1981, p. 11.

L.B.

Două societăți din R. F. Germania — Davy Mc Kee AG și Klöckner Industrie-Anlagen GmbH vor construi pentru Techno-export AG din Praga, R. S. Cehoslovacă o instalație pentru producerea acidului azotic concentrat. Instalația, care va avea o capacitate de 177 t/zi, și va utiliza procesul SABAR a lui Davy Mc Kee (acid azotic concentrat prin rectificare azeotropică), va intra în funcțiune la începutul anului 1984.

Nitrogen, nr. 129, ian.-febr. 1981, p. 40.

L.B.

* * *

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cristale lichide în cîmpuri electrice. Articolul bazat pe 112 referinţe bibliografice prezintă în introducere caracteristicile de bază ale cristalelor lichide. Se tratează apoi comportarea cristalelor lichide nematice şi colesterinice în cîmpurile electrice, discutîndu-se deformările dielectrice în medii neadsorbante respectiv adsorbante, precum şi deformările electrohidrodinamice. În cazul lichidelor smectice (compuse din straturi, în care moleculele sînt dispuse în mare măsură paralel) sînt discutate efectele de cîmp constînd din deformări dielectrice, transformări de structură şi efecte electro-hidrodinamice. În încheiere se schiţează utilizările de perspectivă ale cristalelor lichide, a căror producţie mondială este evaluată pentru 1980 la 900 milioane necesare pentru ceasurile şi calculatoarele electronice.

DEMUS, D., PELZL, G. şi KUSCHEL, F., Z. Chem., 21, nr. 1, ian. 1981, p. 1—9.

A.W.

Cristale lichide cu elemente structurale aliciclice şi heterociclice. Studiile în domeniul alicicluri lor şi heterociclurilor au arătat că aceste substanţe posedă în desene structurale corespunzătoare o tendinţă vădită de formare a unor faze cristalin-lichide. Geometria are o mare influenţă asupra mărimii forţelor de interacţiune intermoleculare şi astfel, asupra stabilităţii termice a mezofazei. Desene structurale nefavorabile, ca prezenţa a două grupe polare (grupe alcoxi, alchilamino, cian, carboniloxi şi fenil) pe inelul ciclohexanic au o influenţă negativă asupra existenţei mezofazei. Heterociclurile lărgesc şi îmbogăţesc paleta cristalelor lichide. În aceste substanţe, heteroatomii provoacă caracteristici fizice modificate, faţă de cele ale analogilor aliciclici şi aromatici. Aceasta permite adîncirea cunoaşterii relaţiilor dintre structura chimică şi proprietăţile cristalin-lichide. Prin utilizarea tehnică a derivaţilor ciclohexanici cristalin-lichizi şi prin utilizările practice iminente ale 1,3-dioxanilor în dispozitivele de afişare, se întrevăd mari perspective pentru aceste clase de substanţe.

DEUTSCHER, H. J., VORBRODT, H. M. şi ZASCHKE, H., Z. Chem. 21, nr. 1, ian. 1981, p. 9—19.

A.W.

Determinarea căldurilor de vaporizare a esterilor prin metoda cromatografiei de gaze combinate cu calorimetria. Pentru măsurarea căldurilor de vaporizare a 17 esteri (2,2-dimetil-propionat de metil, acetat de butil, ftalat de dietil şi esteri metilici ai acizilor graşi cu un număr de pînă la 15 atomi de carbon în moleculă) s-a folosit un procedeu elaborat recent, care constă în combinarea cromatografiei de gaze cu calorimetria. Valorile căldurilor de vaporizare determinate experimental au fost comparate cu date din literatură şi s-a constatat că noul procedeu permite determinarea mai precisă a căldurilor de vaporizare. În cazul unor diferenţe apreciabile între rezultatele experimentale şi cele prezentate anterior în literatură s-au efectuat verificări cu ajutorul calorimetriei de vaporizare.

FUCHS, R. şi PEACOCK, L. A., Can. J. Chem., 58, nr. 24, dec. 1980, p. 2796—2799.

I.B.

Schemă generală de estimare a căldurilor de formare a ionilor organici în fază gazoasă. Căldurile de formare a cationilor organici din serii omoloage, în fază gazoasă, pot fi determinate cu ajutorul unei expresii de forma $\Delta H_f\,[\text{ion}]^{+\cdot} = A - Bn + C/n$, în care A, B, şi C sînt constante, iar n este numărul total de atomi din moleculă. Au fost determinate valorile acestor constante pentru diferite serii omoloage: alcani, olefine, alchine, alcooli, eteri alifatici, aldehide şi cetone alifatice, acizi şi halogenuri de alchil. Pentru fiecare din aceste serii s-au efectuat corecţii pentru catenele laterale, pentru poziţia dublelor legături, precum şi pentru efecte de asimetrie. Ecuaţiile prezentate pot fi aplicate diferitelor molecule indiferent de numărul de atomi conţinuţi. Au fost efectuate verificări şi sînt prezentate rezultatele principale ale experimentărilor.

HOLMES, J. L., FINGAS, M. şi LOSSING, F. P., Can. J. Chem., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 80—93.

I.B.

Estimarea variaţiei viscozităţii cu temperatura. Pe baza unui mare număr de date experimentale autorii au propus o ecuaţie generală de calcul a viscozităţii ţiţeiurilor şi a fracţiunilor petroliere în funcţie de temperatură: $\eta = A\,[\exp.(B/T)]$, în care η este viscozitatea cinematică, în cSt., T — temperatura absolută, în °K, A şi B, constante care pot fi determinate în funcţie de proprietăţile fizice ale fracţiunii. Pentru calculul acestor constante au fost propuse relaţiile: $\ln B = 4{,}717 + 0{,}00526\ T_b$

$$A \cdot 10^6 = (91{,}836\ T_b^{-0{,}175} - 29{,}263)\ (K_{UOP}/B)$$

în care T_b este temperatura de fierbere la 50% vol. a fracţiunii în °K, iar K_{UOP} este factorul de caracterizare. A se exprimă în cSt. şi B în °K. Rezultatele obţinute pe baza acestor relaţii sînt mai exacte decît cele obţinute cu alte metode prezentate în literatură. Sînt examinate de asemenea şi relaţii de calcul a viscozităţii substanţelor lichide pure.

AMIN, M. B. şi MADDOX, R. N., Hydroc. Process., 59, nr. 12, dec. 1980, p. 131—135.

I.B.

Absorbţia de CO_2 în soluţii apoase: un aparat experimental simplu pentru măsurători de absorbţie. Se descrie un aparat experimental simplu pentru măsurători de absorbţie de CO_2. Reactorul este format dintr-un balon de sticlă prevăzut cu agitator magnetic. Un termostat permite lucrul la temperatură constantă. Ca sistem de testare s-a ales absorbţia de CO_2 în soluţii alcaline. Iniţial s-a folosit o soluţie tampon de carbonat-bicarbonat de sodiu cu raportul de CO_3^{2-}/HCO_3^- de 0,5—2,5, la diferite concentraţii molare. Succesiv s-au folosit soluţii apoase de monoetanolamină şi dietanolamină, la concentraţii molare de 0,6—3,3 mol. l^{-1}. La o viteză de agitare constantă şi pentru un raport dat între volumul de gaz şi cel de lichid, volumul reactorului influenţează atît suprafaţa de transfer gaz-lichid, cît şi coeficientul de transfer de masă pentru CO_2. Suprafaţa de transfer gaz-lichid efectiv se menţine constant în linii mari pentru un anumit reactor, pe cînd coeficientul de transfer de masă fizic pentru CO_2 este dependent de numărul lui Schmidt al soluţiilor absorbante, pentru cele două reactoare cu care s-a lucrat. Valoarea mai mare observată în reactorul mai mare se explică prin implicarea numărului lui Reynolds.

GIAVARINI, C., MORESI, M. şi SEBASTIANI, E., Ing. Chim. Ital., 16, nr. 11—12, noiem.-dec. 1980, p. 103—109.

E.B.

Despre adsorbţia gazelor individuale şi a amestecurilor de hidrogen sulfurat şi *n*-butan pe zeolit—NaCaA. Comportarea de separare a amestecurilor de hidrogen sulfurat şi *n*-butan pe zeolit NaCaA. Se prezintă comportarea de separare adsorbtivă a hidrogenului sulfurat şi *n*-butanului pe zeolit—NaCaA, pentru amestecurile de adsorbanţi $x^a_{n-C_4H_{10}} = 0{,}3;\ 0{,}5;\ 0{,}7$ în domeniile de temperatură şi de încărcare 298—530 K, respectiv 0,5—2,0 mmoli amestec/g zeolit. La baza calculului factorului de separare stau date de echilibru din măsurători pe izostere de adsorbţie de amestecuri. Pentru un domeniu mai mare de compoziţie a adsorbanţilor şi de încărcare a zeolitului, s-a observat o azeotropie adsorbtivă, indiferent de temperatura de sorbţie. În schimb, separarea amestecurilor cu o fracţiune mică de hidrogen sulfurat este dependentă de temperatură, hidrogenul sulfurat fiind mai puternic adsorbit odată cu creşterea temperaturii. Se discută unele aspecte ale calculului factorului de separare.

LUTZ, W., BÜLOW, M., GROSSMANN, A. şi SCHIRMER, W., Chem. Tech. (Leipzig) 33, mart. 1981, p. 136—138.

A.W.

Adsorbţia trialchilfosfaţilor inferiori la interfaţa dodecan—apă. A fost studiată adsorbţia tripropil, trietil—,şi trimetilfosfaţilor la interfaţa dodecan—apă, la temperaturi cuprinse între 293 şi 313°K. Pe baza micşorării tensiunilor interfaciale în regiunile în care fracţiunea molară a solutului este redusă, s-au determinat energiile

libere, entalpiile şi entropiile normale de adsorbţie ale trialchilfosfaţilor analizaţi. Cu excepţia trimetilfosfatului, energiile libere de adsorbţie variază puţin cu lungimea catenei trialchilfosfatului, în timp ce entalpiile de adsorbţie cresc liniar cu aceasta. Rezultatele adsorbţiei tripropil şi trietilfosfaţilor la temperaturi mairidicate pot fi descrise adecvat cu ajutorul ecuaţiei de stare elaborate de Schofield şi Rideal. Adsorbţia trimetil şi trietilfosfaţilor la temperaturi mai mici de 293°K nu concordă cu niciunul din tipurile de ecuaţii de stare existente.

SAGERT, N. H. şi LEE, W., Can. J. Chem., 58, nr. 24, dec. 1980, p. 2789—2795.

I.B.

Coeficientul de activitate, densitatea, dipolmomentul şi tensiunea superficială a sistemelor trietilamină — metiletilcetonă — apă. Proprietăţile amestecurilor de trietilamină — metiletilcetonă — apă au fost determinate cu ajutorul metodelor curente. Vîscozitatea, volumul molar şi orientarea polarizării prezintă anomalii datorită naturii asocierilor care apar între componenţi. Rezultatul cel mai interesant a fost obţinut pentru tensiunea superficială. S-a constatat că în cazul sistemului binar trietilamină — apă se formează un strat de suprafaţă, a cărui compoziţie este constantă, indiferent de proporţiile componenţilor din sistem. Cînd această suprafaţă devine instabilă, ca urmare a măririi temperaturii cu 2—3°C, se separă două faze de compoziţii diferite. Stratul de suprafaţă se poate reface instantaneu şi procesul se repetă. În acest fel s-a stabilit un mecanism de formare a unui sistem bifazic şi s-au explicat neconcordanţele care apar în rezultatele experimentale.

CAMPBELL, A. N., Can. J. Chem., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 127—131.

I.B.

Constantele vitezei absolute de auto-oxidare a hidrocarburilor. 29, Constantele vitezelor de extragere a atomilor de hidrogen legaţi de atomi de carbon alifatici primari. Constantele de viteză au fost determinate din concentraţiile produselor de propagare obţinute în prezenta radicalului *terţ*-butil-hidroperoxidic. Au fost calculate vitezele de eliminare a atomilor de hidrogen legaţi de atomii de carbon primari şi secundari din 2,2-dimetilbutan şi din amestecuri de 2,2-dimetilbutan cu ciclohexan la temperaturi cuprinse între 323 şi 353°K, în condiţii în care radicalul principal care controlează reacţiile de propagare şi de întrerupere a lanţului era radicalul *terţ*-butil-peroxidic. Rezultatele experimentale obţinute au fost comparate cu date prezentate anterior în literatură, constatîndu-se o bună concordanţă.

HOWARD, J. A. şi CHENIER, J. H. B., Can. J. Chem., 58, nr. 24, dec. 1980, p. 2808—2812.

I.B.

Cinetica reacţiilor Ni(II) cu diferiţi liganzi în amestecuri de apă-terţ-butanol. În soluţie apoasă, constantele de viteză şi parametrii de activare pentru reacţiile de formare de complecşi a multor ioni de metale depind numai în mică măsură de natura ligandului şi sînt aproximativ egali cu cantităţile pentru schimbul moleculei de apă din prima sferă de coordinaţie a ionilor de metale. În cadrul investigaţiilor lor, cu privire la identificarea influenţei proprietăţilor unor amestecuri de solvenţi asupra cineticii, autorii au studiat reacţiile de formare de complecşi ale Ni(II) cu liganzi de tipul piridinei — 4-fenilpiridina, izochinolina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina şi 2,2' : 6', 2''-terpiridina — în amestecuri apă-*terţ*-butanol. Pentru toţi liganzii, la creşterea conţinutului de alcool, constantele de viteză descresc uniform, pe cînd parametrii de activare trec prin valori minime, care apar la aceeaşi concentraţie de alcool. Se discută rezultatele în funcţie de stabilitatea sferei exterioare a complecşilor de Ni (II) cu liganzi şi de proprietăţile structurale ale solvenţilor.

TAKAHASHI, T. şi KOISO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 12, dec. 1980, p. 3400—3403.

E.B.

Influenţa compuşilor clorului, sulfului şi a metalelor alcaline asupra activităţii catalizatorilor pentru conversia oxidului de carbon. S-a cercetat influenţa adaosurilor de clor, sulf şi metale alcaline, introduse în catalizatorul de Cu—Cr—Al, utilizat pentru procesul de conversie în fază gazoasă a oxidului de carbon, la temperaturi scăzute. S-a stabilit că impurităţile arătate reduc activitatea catalitică şi stabilitatea catalizatorilor, acţiunea de dezactivare descrescînd în seria $Cl > SO_4^{2-} > Na_2O > K_2O$. Mecanismul procesului de otrăvire constă în reacţia dintre impurităţi şi componentele principale ale catalizatorului, cu formarea unui sistem de compuşi instabili, care se descompun în decursul procesului de exploatare, ducînd la recristalizarea cuprului metalic.

SUHORUCIKINA, L. A., SEMENOVA, T. A., LIUDKOVSKAIA, B. G. şi VOLÎNKINA, A. I., Him. Prom., 2., febr. 1981, p. 99—101.

Cercetări asupra structurii poroase optime a catalizatorului de Al—Mo—Cr folosit în procesul de dehidrogenare a izoamilenelor pînă la izopren. S-a cercetat activitatea catalitieă a diferitelor tipuri de catalizatori pe bază de Mo şi Cr pe suport de γ-Al_2O_3 folosiţi în procesul de dehidrogenare a izoamilenelor pînă la izopren. În funcţie de condiţiile de obţinere, catalizatorii prezentau o porozitate variabilă, într-un interval larg, de porozitate (raze medii a porilor de 6, 10, 1000 nm). În procesul de dehidrogenare, activitate şi selectivitate optimă au avut-o catalizatorii în care cantitatea de pori cu raza medie de 100 nm era de circa 50%.

FRIDMAN, V. Z., ELBERG, E. I., TREASUNOV, B. G. şi PETROV, I. A., Izv. Vîşşih Ucebn. Zavad., Him. Him. tehnol., 24, nr. 1, ian. 1981, p. 70—73.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea argintului elementar în prezenţa cationului argint în silicaţii de aluminiu. Diferite tipuri de silicaţi de aluminiu constituie materialul de bază a unor catalizatori sau sorbenţi, printre care se numără zeoliţii sintetici şi sitele moleculare. Deoarece unele tipuri de zeoliţi conţin în reţeta lor argint, a devenit necesară elaborarea unei metode de analiză corespunzătoare. Aceasta se bazează pe determinarea cunoscută a Ag prin metoda Mohr, combinată cu dozarea roentgenografică a cationilor de Ag, conform legilor de difracţie a razelor X pe materiale cristaline. Se descrie metoda de analiză.

MADAR, J., Rəpa Uhle, nr. 1, ian. 1981, p. 34—37.

G.G.

Determinarea prin extracţie şi absorbţie atomică a seleniului în materiale geologice. S-a stabilit că compuşii Se(IV) cu 2,3-diaminonaftalina se extrag bine atît cu solvenţi activi care conţin oxigen, cît şi cu solvenţi inerţi. Se apreciază că solvenţii cei mai indicaţi pentru extracţia seleniului sînt acetatul de butil, metilizobutilcetona şi toluenul. A fost elaborată metoda de analiză a seleniului din roci, folosind pentru atomizare flacăra oxiacetilenică (pentru conţinuturi de 10^{-1}—10^{-4}%Se) şi cuptor cu creuzet de grafit (pentru conţinuturi de 10^{-4}—10^{-6}% Se).

FIŞKOVA, N. L., NAZARENKO, I. I., VILENKIN, V. A. şi PETRAKOVA Z. A., J. Analit. Him., 26, nr. 1, ian. 1981, p. 115—119.

G.G.

Determinarea metalelor în compuşii organo-metalici cu ajutorul plasmei de oxigen de temperatură joasă. Datorită utilizărilor din ce în ce mai largi a compuşilor organo-metalici, a devenit deosebit de actuală punerea la punct a unei metode rapide, precise şi universale pentru determinarea metalelor în aceşti compuşi. A fost elaborată o nouă metodă de analiză cantitativă pentru determinarea Fe, Co, Cu, Zn, Pd, Pt şi Au în compuşii organici, bazată pe dezintegrarea probei în plasma de temperatură joasă, urmată de determinarea gravimetrică sau complexometrică a metalelor.

VOLODINA, M. A., GORŞKOVA, T. A., ARUTIUNOVA, A. S. şi REPETIUK, T. M., J. Analit. Him., 26, nr. 1, ian. 1981, p. 144—147.

G.G.

Metodă pentru determinarea urmelor de umiditate în etenă şi amoniac prin cromatografie de gaze cu reacţie. Se descrie o metodă indirectă pentru determinarea apei în gaze, ca de exemplu, etenă şi amoniac, pe baza unei reacţii continue a apei cu carbura de calciu într-un reactor simplu şi a determinării prin cromatografie de gaze a acetilenei formate. Importantă este stabilirea echilibrului în toate conductele prin care trec probele de gaze. Controlul necesar are loc prin dozări repetate ale probelor de gaze, cu ajutorul unui ventil de dozare, în cromatografele de gaze, pînă la obţinerea unor suprafeţe de pic constante pentru acetilenă. Metoda permite detectarea apei în gaze, în domeniul de 2 pînă la 10^4 p.p.m.

KISS, G., VANKO, A., KRUG, H. şi STÜRTZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), 33, mart. 1981, p. 147—149.

A.W.

CHIMIE ANORGANCĂ

Prepararea pe cale hidrotermică şi caracterizarea complecşilor de metale platinice cu acid etilendiaminotetraacetic şi acid propilendiaminotetraacetic. Se prezintă o metodă nouă pentru prepararea unor complecşi de metale platinice, şi anume osmiu (III), ruteniu (III), iridiu (III) şi rodiu (III), cu acid etilendiaminotetraacetic şi propilendiaminotetraacetic, la temperaturi peste 100°C. Metoda dă complecşii menţionaţi cu bune randamente. Complecşii au fost caracterizaţi prin măsurători de susceptibilitate magnetică, spectre în infraroşu şi electronice şi proprietăţi acid—bază.

SAITO, M., UEHIRO, T şi YOSHINO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, nr. 12, dec. 1980, p. 3531—3536.

E.B.

Extracţia sub formă de carbonaţi complecşi a elementelor pămînturilor rare. Folosind pentru exemplificare holmiul şi yterbiul, s-a cercetat extracţia pămînturilor rare din soluţii de $KHCO_3$ cu alchilamine primare ($C_{10}-C_{14}$) şi s-a studiat natura complecşilor formaţi. Extracţia s-a făcut din soluţii de alchilamine în tetraclorură de carbon, cu adaos de alcool propilic. Cei mai simpli complecşi rezultaţi, corespund formulelor: $n-C_3H_7OH \cdot (C_{12}H_{25}NH_3)_7 \cdot [Ho(CO_3)_5]$ şi $n-C_4H_7OH \cdot H_2O(C_{12}H_{25}NH_3)_5 \cdot [Yb(CO_3)_4 \cdot (C_3H_7OH)_x]$. A fost studiată structura complecşilor formaţi.

ŞEVCIUK, I. A., KONOVALENKO, L. I., SIMONOVA, T. N. şi CERVINSKI, A. I., J. Neorg. Him., 26, nr. 2 febr. 1981, p. 440—443.

G.G.

Coextracţia microelementelor împreună cu macrocomponentele în procesul de extracţie cu tributilfosfat a clorurilor de magneziu, calciu şi stronţiu. S-a cercetat influenţa reciprocă dintre microelementele aflate în soluţie şi macrocomponentele soluţiilor, în cazul extracţiei lichid—lichid cu tributilfosfat. Cercetările s-au efectuat pe soluţii de $MgCl_2$, $CaCl_2$ şi $SrCl_2$, care conţineau ca microelemente unele metale bivalente (Co, Cu, Zn şi Cd), la concentraţii de 5.10^{-2} ion/g/l Co şi Cu şi de 3.10^{-3} ion-g/l Zn şi Cd. S-a constatat că microelementele se extrag în faza organică împreună cu macrocomponentele soluţiilor şi s-a stabilit dependenţa gradului de extracţie a acestora în funcţie de natura cationului clorurii dominante în soluţie.

PROKUEV, V. A. şi BELOUSOV, E. A., J. Neorg. Him., 26, nr. 2, febr. 1981, p. 444—448.

G.G.

Utilizarea minereurilor pe bază de hidrosilicat de mangan pentru absorbţia vaporilor de apă. S-a cercetat capacitatea de absorbţie faţă de vaporii de apă a minereurilor naturale de hidrosilicaţi de mangan, avînd un conţinut de 18—28% Mn şi 25—30% SiO_2. Cercetările efectuate au demonstrat că valorile capacităţilor de absorbţie de echilibru şi dinamice, obţinute pe minereul studiat, sînt mai mari decît cele obţinute în condiţii analoge pe o serie de sorbenţi, naturali uzuali şi pe unii zeoliţi sintetici.

VIDENOV, N. şi BALI, H., Himia Industria (Sofia), nr. 10, oct. 1980, p. 442—444.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Cercetarea cineticii de oxidare a cristalelor de SiC. Una dintre problemele de actualitate, insuficient studiată, în tehnica materialelor semiconductoare, constă în obţinerea peliculelor subţiri de protecţie pe suprafaţa cristalelor semiconductoare. Pe această linie, autorii au cercetat procesul de oxidare termică a monocristalelor de carbură de siliciu. S-a aplicat metoda „în tub deschis", în curent de oxigen uscat şi umed, la temperaturi de lucru cuprinse între 1000 şi 1300°C. S-au stabilit condiţiile de creştere a peliculelor oxidice pe muchiile (0001)C şi (0001) Si ale monocristalelor de SiC. Au fost determinate constantele vitezei reacţiilor de oxidare. Se analizează influenţa gradului de aliere, a tipului de conductibilitate electrică şi a modului de prelucrare a suprafeţei monocristalelor asupra cineticii procesului de oxidare.

LAUCHE, I., TAIROV, I. M., ŢVETKOV, V, F. şi ŞCEPANSKI, F., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materiali, 17, nr. 2, febr. 1981, p. 254—257.

G.G.

Purificarea prin cristalizare a dihidrofosfatului de amoniu. S-a cercetat posibilitatea purificării avansate prin cristalizare a $NH_4H_2PO_4$, în vederea obţinerii unui produs cu caracteristici corespunzătoare, necesare pentru utilizarea acestuia în producţia materialelor semiconductoare. Pentru separarea cristalelor de $NH_4H_2PO_4$ din soluţii apoase s-au folosit metanolul şi acetona. S-a urmărit repartiţia între faza lichidă şi solidă a impurităţilor de Bi, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Te, Zn. Au fost stabilite condiţiile de lucru care permit obţinerea prin cristalizare a $NH_4H_2PO_4$ corespunzător normelor pentru industria semiconductorilor.

DEBSKA-HORECKA, A., Przem. Chem., 60, nr. 1, ian. 1981, p. 39—40.

Obţinerea peliculelor seignetto-electrice de titanat de bariu din soluţii de alcoxizi ai metalelor respective. S-a cercetat o nouă metodă de obţinere a peliculelor fine de $BaTiO_3$, cu proprietăţi seignettoelectrice, bazată pe hidroliza concomitentă a soluţiilor de alcoxid de bariu şi alcoxid de titan. Amestecul de hidroxizi de Ba şi Ti s-a deshidratat la temperaturi de 660—700°C şi s-a calcinat la 800—1000°C, obţinîndu-se pelicule de titanat de bariu, depuse pe suport de cuarţ. Metoda propusă se caracterizează prin simplitate şi posibilitatea de a varia în limite largi grosimea peliculelor depuse.

IANOVSKAIA, M. I., TUROVA, N. I., TUREVSKAIA, E. P. ş.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 17, nr. 2, febr. 1981, p. 307—311.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea fotochimică a acizilor formic, acetic şi propionic în soluţii apoase de apă oxigenată. Îndepărtarea poluanţilor din apele reziduale a devenit una dintre cele mai importante probleme sociale. În acest sens autorii au prezentat posibilităţile de epurare a apelor de derivaţi ai polietilenglicolilor şi de acid benzoic în prezenţă de apă oxigenată. În general acizii alifatici inferiori sînt rezistenţi la oxidare în condiţii obişnuite. În prezenţă de soluţii de apă oxigenată acidul formic se descompune în CO_2 şi H_2O, acidul acetic dă un amestec de CO_2, metan şi acizi formic, glicolic şi tartric, iar acidul propionic, în afară de CO_2, metan şi etan, formează un amestec complex de acizi. A fost propus un mecanism de oxidare a acestor acizi, iniţiat prin extragerea unui atom de hidrogen din molecula acidului de către radicalul $HO^{\bullet}$ format prin disocierea fotochimică a apei oxigenate.

OGATA, Y., TOMIZAWA, K. şi TAKAGI, K., Can. J. Chem., 59, nr. 1, ian. 1981, p. 14—18.

I.B.

Există esteri micşti de acizi tartric, acetic şi graşi ai glicerinei (E 472 f)? Compuşii conform E 472 e şi E 472 f constau din aceiaşi constituenţi şi anume, glicerină — acizi graşi — acid tartric şi acid acetic. În directivele EG şi naţionale din R. F. G., precum şi în monografia EFEMA a emulgatorilor pentru produse alimentare, compuşii conform E 472 e sînt desemnaţi drept esteri mono- şi diacetil-

tartrici ai mono- digliceridelor. În schimb, compușii conform E 472 f sînt descriși ca esteri micști de acizi tartric, acetic și grași ai glicerinei. Prin analize chimice s-a stabilit că compușii E 472 e și E 472 f conțin produse de reacție în fracțiuni diferite. Comportarea hidrolitică a compușilor conform E 472 e și E 472 f în sisteme apoase este identică, adică viteza de scindare este aceeași la ambele produse. Încercările de hidroliză confirmă analiza chimică. În ambii compuși sînt prezenți aceleași produse de reacție. Drept consecință, este rațional ca ambii emulgatori să fie reuniți sub același număr E.

SCHUSTER, G. și ADAMS., W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **107**, nr. 3, 19 febr. 1981, p. 61—74.

A.W.

MEDICAMENTE

Medicamente cu acțiune hipnotică. 2. Reacția amidei acidului guanidincarboxilic cu β-dicetone fluorurate. Prin condensarea amidei acidului guanidincarboxilic (1) cu β-dicetone din clasa 2-ureidopirimidinelor s-au obținut în ultimul timp reprezentanți cu acțiune hipnotică. Ținînd seama de acest considerent, precum și de faptul că fluorul reprezintă o componentă structurală importantă în unele medicamente hipnotice, ca de exemplu în fluordiazepan, acest element a fost inelus în studiul în continuare a noii clase de medicamente hipnotice, respectiv a fost cercetată condensarea lui (1) cu β-dicetone fluorurare. Reacția are loc la temperatura camerei, dacă fluorul este legat de o grupare alifatică cu catenă mică. Cu lungimea alchilului, cresc însă condițiile de reacție. Dar chiar lucrînd în condiții drastice de lucru nu rezultă compusul pirimidinic așteptat. Astfel, din reacția dintre (1) cu 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluor-7,7-dimetil-4,6-octandion, la 80°C, timp de două ore, în etanol 50%, rezultă carbonilguanidiniu-1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluor-7, 7-dimetil-4-octen-6-onă-4-enolat, un compus cu caracter de sare.

KREUTZBERGER, A. și SCHIMMELPFENNIG, H., Arzneim.-Forsch./Drug Re., **31 II**, nr. 2, febr. 1981, p. 288—290.

E.B.

Modificarea antibioticelor aminociclitolice. 8. Prepararea 5,6''-dideoxicanamicinei B. Complexul 5-deoxigentamicină și 5-deoxisisomicină manifestă activitate față de specii rezistente de bacterii, în comparație cu complexul gentamicină și sisomicină. Aspectul caracteristic al canamicinei B este existența grupei hidroximetil la C-5'', spre deosebire cu complexul gantamicină și sisomicina. Dacă grupa hidroxil este îndepărtată din 5-deoxicanamicină B rezultă 5,6''-dideoxicanamicina B, care manifestă o importantă activitate. Structura acestui antibiotic a fost stabilită prin spectroscopie de masă și $^{13}C-r.m.n.$ Se dau rezultatele și ale activității antimicrobiale în comparație cu canamicina B.,

SUAMI, T. și NAKAMURA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., nr. 12, dec. 1980, p. 3655—3657.

E.B.

Imidazo [2,1-b] tiazoli 5,6-disubstituiți cu o activitate antiinflamatorie potențială. Înainte cu 10 ani s-a descris o sinteză în patru trepte a acidului 6-clorimidazo [2,1-b] tiazol-5-carboxilic (1a) din 5-formil-6-clorimidazo [2,1-b] tiazol (4a). Autorii raportează acum sinteza compușilor (1a-c) printr-o oxidare într-o singură treaptă cu $KMnO_4$. În aceleași condiții, 5-formil-2,3-dihidroimidazo [2,1-*b*] tiazolii 6-substituiți (5a-c) au dat sulfonele (6a-c); numai din (5a) a fost posibil să se obțină de asemenea acidul (2a). Compușii (1b-c) și (6a-c) nu au manifestat o activitate antiinflamatorie semnificativă.

ANDREANI, A., RAMBALDI, M., BONAZZI, D. și GRECI, L., Boll. Chim. Farm. **119**, nr. 11, noiemb. 1980, p. 647—652.

A.W.

Interpretarea noțiunii de puritate în farmacologie. Rolul operațiilor analitice în producția medicamentelor este de a controla sinteza și producția, în scopul de a avea un randament mai mare și un nivel de calitate mai ridicat, garantîndu-se astfel puritatea finală a produselor. Această operație este realizată în general prin integrarea unor tehnici analitice. cum sînt cromatografia pe coloană, cromatografia de lichide de mare presiune, spectroscopia de masă sau rezonanța magnetică nucleară. Evaluările farmaco-toxicologice și microbiologice trebuie să completeze aceste tehnici analitice. Se dau cîteva exemple de agenți antiinflamatorii și antibiotici (naproxen, furofenac și cephacetrile), care pot fi însoțiți de produse de degradare și de impurități potențiale. Se fac cîteva aprecieri toxicologice.

MASCELLANI, G. și TORTOLANI, G., Boll. Chim. Farm., **119**, nr. 10, oct. 1980, p. 600—607.

A.W.

Interpretarea teoretică a rezultatelor de eliberare, experimentale a trei sulfamide selectate, din matrice de gel de gelatină. Eliberarea medicamentelor din matrice inerte reprezintă sisteme mult studiate, pentru care au fost derivate diferite ecuații matematice. Higuchi a derivat următoarea formulă simplificată: $M = (2C_s D_s Wt)^{1/2}$, unde M este cantitatea de medicament eliberată pe unitatea de suprafață; C_s — solubilitatea medicamentului pe unitatea de volum al vehiculului; D_s — coeficientul de difuziune a medicamentului în matrice; W — cantitatea de medicament prezent pe unitatea de volum al matricei; t — timpul. Modelul lui Higuchi a fost aplicat de autori prin înregistrarea cantității de medicament pe o diagramă, în funcție de rădăcina pătrată a timpului, în cazul a trei sulfamide selectate — sulfadiazina și omologi ai ei, sulfamerazina și sulfadimidina —, în diferite condiții, referitoare la concentrația în ioni de hidrogen a mediului apos, suprafața secțiunii mediului, temperatura de eliberare a medicamentului și concentrația medicamentului în matrice. Există o bună corelație între punctele experimentale și liniile teoretice.

GHANEM, A. H. și MAHMOUD, M. H. M., Pharm. Ind., **42**, nr. 12, dec. 1980, p. 1307—1312.

E.B.

Înglobarea de medicamente în policondensate de polietoxisiloxan în vederea dirijării eliberării substanței active. 2. Eliberarea medicamentului din suporturi care conțin substanța activă. Medicamente, în stare solidă sau lichidă, pot fi înglobate în învelișuri poroase de SiO_2 prin policondensarea dispersiilor respective în polietoxisiloxan. Dacă se înglobează medicamente care nu au acțiune accelerantă asupra condensării polietoxisiloxanului, atunci pentru policondensarea la suportul de SiO_2 mai trebuie adăugată o bază, de exemplu amoniac, drept catalizator al amestecului de reacție. Viteza de eliberare a medicamentului este mare, chiar sub 30 min, funcție de natura medicamentului. Medicamente bazice, ca de exemplu codeina, clorpromazina sau chinina, care ele însile pot cataliza policondensarea polietoxisiloxanului la suportul de SiO_2 poros, desorb mai lent. Vitezele de desorbție pot fi influențate de mărimea particulelor de medicament, de concentrație și de temperatura de condensare. Particulele suportului de SiO_2 nu influențează viteza de desorbție.

RUPPRECHT, H., UNGER, K. și KIRCHNER, W., Phar. Ind., **42**, nr. 12, dec. 1980, p. 1296—1299.

E.B.

Creșterea granulelor unor pulberi farmaceutice într-un pat fluidizat. Deși în practica de tabletare, un mare succes a înregistrat tehnica granulării în pat fluidizat și se cunosc date cu privire la influența diferiților parametri tehnologici asupra mărimii și formei granulelor, este interesantă cunoașterea clară a cineticii creșterii granulelor într-un granulator cu pat fluidizat. Autorii au preparat granule de amidopiridină într-un asemenea granulator folosind o soluție apoasă, 3%, de metilceluloză. S-a constatat că creșterea granulelor se produce odată cu creșterea duratei de atomizare a liantului, proces care se produce în două faze: faza de aglomerare (nucleație) a materiei prime și faza de aglomerare a granulelor mici. În final sînt prezente și granule mici rezultate prin abraziunea granulelor mai mari. Sînt arătate curbele cinetice care caracterizează modificarea distribuției particulelor. Pentru evaluarea mecanismului creșterii granulelor s-au variat conținuturile fracțiunilor avînd diferite domenii de diametre medii.

ANDREEV, B. V., GORODNICHEV, V. I., MININA, S. A. și EL-BANNA, H. M., Pharm. Ind., **42**, nr. 12, dec. 980, p. 1304—1306.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Rezolvarea unor probleme de distilare. Sînt prezentate trei metode de rezolvare a problemelor ridicate de exploatarea coloanelor de distilare în condiţii de refux total: metoda θ a convergenţei şi două aplicaţii ale metodei Newton-Raphson. Sînt analizate comparativ coloane de distilare continuă şi coloane de distilare discontinuă. În acest mod s-a constatat că pentru a obţine o echivalenţă între separarea asigurată de distilarea discontinuă şi cea realizată de coloana de distilare continuă trebuie respectate mai multe condiţii: alimentarea celor două coloane să aibă aceeaşi compoziţie, raportul între cantitatea de produs preluată de condensator şi cea preluată de refierbător în cazul coloanei discontinue să fie egal cu raportul între viteza de distilare şi viteza de la baza coloanei de distilare continuă, raportul molar dintre materia primă prelucrată şi produsul preluat de condensator în cazul distilării discontinue să fie egal cu raportul între viteza de alimentare şi cea de distilare a coloanei continue.

HAAS, J. R., IZARRARAZ, A. şi HOLLAND, C. D., Hydroc. Process., 60, nr. 1, ian. 1981, p. 189—196.

I.B.

Evoluţia şi practica separării termice de materie. Se fac aprecieri privind stadiul actual al dezvoltării în practica separării termice de materie în lumina situaţiei energetice şi de materii prime a R. D. G. În domeniul distilării, al rectificării şi al absorbţiei se poate afirma că lipsesc soluţiile fundamental noi. În ce priveşte coloanele cu talere pentru contactarea gaze-vapori-lichide, dezvoltarea poate fi considerată ca fiind în mare măsură încheiată. Faţă de tendinţele mai vechi, orientate spre mărirea capacităţii, apare în mod evident o orientare spre mărirea puterii de separare a coloanelor. Centrul de greutate al preocupărilor actuale îl constituie reducerea la minim a consumului de energie la procesele termice şi folosirea unor construcţii de coloane cu pierderi de presiune mici. Se caută noi soluţii de perfecţionare a umpluturilor de coloane de toate tipurile.

HOPPE, K., Chem. Techn. (Leipzig) 33, mart. 1981, p. 111—114.

A.W.

Despre comportarea aerodinamică a produselor foarte fine în stratul pulverizat. Articolul tratează cercetări experimentale privind comportarea aerodinamică a unui material cu granulele foarte mici, într-un strat pulverizat. Rezultatele arată că, stratul pulverizat format din granule foarte mici necesită, pentru un mod de funcţionare stabil, un debit de gaze relativ mai mare, decît în cazul utilizării unor materiale cu granule mai mari, fluide. Variaţia pierderilor de presiune în funcţie de viteza gazelor prezintă ca o trăsătură aparte, un al doilea maxim de presiune, care poate fi explicat prin comportarea specifică a unui strat din granule foarte fine, coezive, străbătut de un curent de fluid. Rezultatele obţinute recomandă utilizarea tehnică a principiului stratului pulverizat în tehnologia granulelor foarte mici.

HESCHEL, W. şi KLOSE, E., Chem. Techn. (Leipzig), mart. 1981, p. 122—125.

A.W.

Studiul proceselor de dispersare şi evaporare a acidului ortofosforic într-un aparat de pulverizare. S-a cercetat procesul de dispersare a acidului ortofosforic cu ajutorul unor injectoare pneumatice. Pe baza materialului statistic a fost dedusă ecuaţia repartiţiei pe dimensiuni a picăturilor de acid. S-a studiat influenţa parametrilor tehnologici ai procesului de evaporare a soluţiilor de 30% H_4PO_3, stabilindu-se următoarele condiţii de lucru pentru concentrarea soluţiilor de la 30 la 50%; temperatura aerului 600°C; raportul specific aer/acid = 2; consumul de acid 7,4 kg/kg; presiunea aerului 215,7 kPa. Pentru concentrarea acidului de la 30 la 72%; temperatura aerului 600°C; raportul specific aer / acid = 4,7; consumul de acid 3,1 kg / kg; presiunea aerului 215,7 kPa.

OVCINNIKOV, L. N., KRUGLOV, V. A., BOGDEAJ, A. V. şi SUHOV, N. I., Izv. Vîşşih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., 24, nr. 1, ian. 1981, p. 125—130.

G.G.

Dispersarea solidelor în lichide cu ajutorul agitatoarelor de mare viteză. Folosind modelarea matematică, s-a studiat cazul general al procesului de dispersie al solidelor în fluide. Experimental s-a cercetat dispersia TiO_2 pigment în medii de dispersie fluide, folosind diferite tipuri de agitatoare mecanice, cu viteze periferice ridicate (pînă la 23 m/s). S-a determinat influenţa unor parametri constructivi (tipul agitatorului, forma şi volumul vasului, raportul dintre dimensiunile agitatorului şi ale vasului) şi tehnologici (temperatura, concentraţia solidului) asupra desfăşurării procesului. Datele obţinute pot fi utilizate pentru proiectarea reactoarelor prevăzute cu agitatoare cu viteze de turaţie mari.

DITL, P., NOVAK, V. şi RIEGER, F., Chem. Prum., 31/56, nrj 1, ian. 1981, p. 3—10.

G.G.

Studiul caracteristicilor hidrocicloanelor cu turbină în procesul de separare a suspensiilor fine, cu concentraţie mică. Hidrocicloanele cu turbină (turbocicloanele) reprezintă o construcţie perfecţionată a hidrocicloanelor uzuale, făcută în vederea măririi randamentului de separare, datorită creşterii forţei centrifuge exercitate în interiorul aparatului. În articol se arată rezultatele cercetărilor efectuate pentru determinarea consumurilor şi a indicilor de separare în turbocicloane prevăzute cu turbine cu diferite forme de palete. Se prezintă o analiză tehnico-economică comparativă privind eficienţa hidro- şi turbocicloanelor, din care rezultă o seamă de avantaje ale turbocicloanelor.

TERNOVSKI, I. G., KUTEPOV, A. N. şi TÎGANOV, L. G., Izv. VUZ, Vîşşih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., 24, nr. 1, ian. 1981, p. 119—124.

G.G.

Un model matematic pentru faza de umplere la formarea prin injecţie a materialelor termoplastice. În articol se prezintă un model matematic pentru faza de umplere la formarea prin injecţie a materialelor termoplastice. Aceasta s-a realizat printr-o mică modificare a analizei lui Lord şi Williams. Cu premisa simplificatoare că componentele vitezei sînt neglijabile, cu excepţia celor din direcţia de curgere principală, se pot obţine şi pentru faza de umplere anumite aspecte relevante, cum sînt influenţele presiunii şi temperaturii asupra vîscozităţii. Se indică o procedură de rezolvare numerică a ecuaţiilor modelului matematic propus.

TITOMANLIO, G., ACIERNO, D. şi La MANTIA, F. P., Ing. Chim. Ital., 16, nr. 11—12, noiem.—dec. 1980, p. 110—112.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Substraturi din alumină cu granulaţie fină, sinterizată: obţinere, microstructură şi proprietăţi. Deşi cunoscute de circa 40 de ani, folosirea substraturilor ceramice pentru circuite de pelicule groase şi subţiri a înregistrat mari progrese. Ca substraturi dielectrice, cel mai bine se comportă α-alumina. Articolul prezintă rezultatele obţinute pe scară de laborator a unor substraturi de alumină de puritate circa 99,0%, cu o granulaţie foarte fină. Se descrie tehnologia şi instalaţia de fabricare, inclusiv procedurile de sinterizare. Sînt descrise şi discutate microstructura şi proprietăţile mecanice ale substraturilor, cu evaluarea aplicabilităţiilor în tehnică.

BELLOSI, A., FLORI, C. şi VINCENZINI, P., Chim. Ind. (Milano), 62, nr. 12, dec. 1980, p. 913—922.

E.B.

Introducerea unor membrane schimbătoare de cationi perfluorate la procedee de electroliză, în special la electroliza clorurilor alcaline. Datorită structurii, construcţiei şi a unor tratamente ulterioare se pot imprima membranelor schimbătoare de cationi perfluorate o varietate

de proprietăţi care le fac adecvate pentru electrolize în soluţii apoase şi unele sinteze organice indirecte. Ele pot fi aplicate la noi tehnici cunoscute sub denumirea de „Solid Polymer Electrolysis" (SPE) şi „Oxygen consuming Cathode" (OCC). Exemple de aplicare a membranelor schimbătoare de cationi perfluorate sînt electroliza clorurilor alcaline, fabricarea sodei, descompunerea apei, electroliza acidului clorhidric, sinteza electrochimică a oxidului de propenă. Cel mai important parametru pentru randamentul de curent este migrarea ionilor OH^-. Sînt indicate o serie de măsuri pentru îmbunătăţirea randamentelor de curent, măsuri atît chimice cît şi inginereşti. Se indică multiplele avantaje ale folosirii membranelor schimbătoare de cationi perfluorate.

SIMMROCK, K.H., GRIESENBECK, E., JÖRISSEN, J.,şI RODERMUND R., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 1, ian. 1981, p. 10—25.

E.B.

Anozi cu dimensiuni stabile pentru electroliza clorurilor alcaline. 1: Trecere în revistă şi metode de cercetare. Activitatea electrocatalitică a materialelor de electrozi influenţează în mod hotărîtor necesarul specific de electroenergie la electroliza clorurilor alcaline. Pornind de la reacţiile ce au loc la electrozi, se discută materialele de electrozi indicate pentru această electroliză şi se prezintă evoluţia istorică. Se elaborează criterii de selecţie pentru sisteme de anozi adecvate (comportarea la coroziune, conductibilitate electrică, activitate electrocatalitică) şi se dă o privire de ansamblu asupra cercetărilor experimentale ale activităţii electrocatalitice a materialelor de anozi.

HOFMANN, H. şi WALTER, H.-H., Chem. Tech. Leipzig, 33, mart. 1981, p. 139—143.

A.W.

O variantă nouă de gazificare a cărbunilor. Pentru fabricarea gazului de sinteză prin gazificarea cărbunilor se dispune de o serie de procese, dintre care cele mai răspîndite sînt cele elaborate de Lurgi, de Krupp-Koppers şi de Winkler. Aceste procese sînt considerate deja din „prima generaţie", ele urmînd să fie înlocuite în viitor cu procese mai economice din „generaţia a doua". Avantajele principale ale acestor procese noi, care efectuează gazificarea cărbunilor la temperaturi foarte ridicate (peste 1200°C), constau în mărirea conversiei, obţinerea unor gaze de sinteză cu compoziţii diferite, reducerea considerabilă a cheltuielilor de purificare a gazelor, simplificarea problemelor de manipulare a cenuşilor rezultate din proces şi altele. Este prezentată schema tehnologică a unui proces de gazificare a cărbunilor din „generaţia a doua" şi sînt discutate rezultatele obţinute.

CORNILS, B., HIBBEL, J., RUPRECHT, P., DURRFELD, R. şi LANGHOFF, J., Hydroc. Process., 60, nr. 1, ian. 1981, p. 149—156.

I.B.

Desulfurarea gazelor rezultate din conversia cărbunilor. Alegerea procedeului de recuperare a sulfului din instalaţiile de conversie a cărbunilor depinde de o serie de factori economici şi de disponibilităţile compuşilor cu sulf. Sulful obţinut în procesele de gazificare a cărbunilor provine atît din reactoarele de gazificare, cît şi din arderea cărbunilor în instalaţiile generatoare de abur. Consideraţii anterioare sugerau producerea din gazele astfel obţinute a sulfului elementar sau a acidului sulfuric. În prezent s-a constatat că trebuie luat în considerare, în afară de aceste procese, şi procedeul de desulfurare cu carbonat de calciu. Autorii compară din punct de vedere economic diferitele posibilităţi de recuperare a sulfului din aceste gaze.

SCHER, C. şi NETZER, D., Hydroc. Process., 59, nr. 12, dec. 1980, p. 117—120.

I.B.

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

Utilizarea poliacrilamidei pentru intensificarea proceselor de limpezire a acidului fosforic de extracţie. Acidul fosforic de extracţie conţine o serie de impurităţi (compuşi ai fluorului şi sulfat de calciu), care se depun în decursul depozitării, răcirii sau a concentrării acidului, formînd un precipitat, care duce la scăderea conţinutului de P_2O_5 în produsul finit şi creează dificultăţi în prelucrarea ulterioară a acidului fosforic. Se prezintă lucrările experimentale efectuate în vederea limpezirii soluţiilor de acid fosforic, evaporate şi neevaporate, obţinute prin procedeul dihidrat. Limpezirea s-a făcut folosind drept agent de floculare pentru impurităţi poliacrilamida. S-a lucrat cu o soluţie de 1,15% poliacrilamidă, care s-a adăugat în cantităţi de 0,003, 0,006 şi 0,01% grav. în raport cu P_2O_5 din soluţie. S-a stabilit că folosirea floculantului asigură o bună purificare a soluţiilor de acid fosforic.

GRACEVA, T. A., RODIN, V. I., TIBINA, M. N., TOKMAKOVA, T. A. şi NIKOLAEVA, S. N., Him. Prom., nr. 2, febr. 1981, p. 94—96.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Microfiltrarea continuă a oţetului. Odată cu introducerea fermentaţiei acetice submerse problema filtrării a devenit cu mult mai acută, deoarece oţetul fabricat pe această cale devine tulbure din cauza bacteriilor acetice. În articol se discută condiţiile care trebuie îndeplinite ca la o microfiltrare continuă, să fie împiedicată pe timp mai lung, depuneri pe suprafaţa membranei filtrante. Se porneşte de la premiza că la o curgere paralelă faţă de membrană, presiunea dinamică a lichidului care curge trebuie să fie mai mare decît produsul raportului dintre secţiunea cea mai mare şi cea mai mică a particulelor, presiune statică şi coeficientul de frecare a particulelor de membrană. Au fost create diferite tipuri de filtre care permit o filtrare sterilă într-o singură treaptă, prin microfiltrare, a unui oţet obţinut submers. Modulele de filtrare se curăţă la 3—5 săptămîni.

EBNER, H., Chem.-Ing.-Tech., 53, nr. 1, ian. 1981, p. 25—31.

E.B.

Noi evoluţii pe tărîmul tehnologiei de sulfonare. Spre deosebire de procedeele de sulfonare mai vechi, bazate pe folosirea acidului sulfuric, a oleumului şi a acidului clorsulfonic, tehnologia de sulfonare modernă se bazează în cea mai mare parte pe utilizarea de SO_3. Pentru evitarea greutăţilor intervenite la transportul, manipularea şi depozitarea SO_3 lichid, în uzinele moderne se introduce sulf, care este transformat în SO_3 gaz de convertizor — agentul de sulfonare propriu-zis. În articol se prezintă procedeul de sulfonare denumit Sulphurex, compus din cinci trepte tehnologice: 1. uscarea aerului pentru ardere şi transformare în SO_3-gaz; 2. arderea şi transformarea S în gaz de convertizor (SO_3); 3. sulfonarea propriu-zisă, care are loc în cascade; 4. spălarea gazelor evacuate; 5. neutralizarea produsului sulfonat. O altă variantă a sistemului de sulfonare este cel al lui Ballestra, cu reactoare cu peliculă. Combinarea acestuia cu o instalaţie de sulfonare în cascadă are anumite avantaje, care sînt discutate în articol. În sfîrşit, se prezintă instalaţia Neutrex de neutralizare în două trepte, ale cărei avantaje sînt evidente mai ales atunci cînd se urmăreşte obţinerea unor produse neutralizate foarte concentrate, din produsele sulfonate acide.

DAVIDSOHN, A. şi NOÉ, S., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 2, 5 febr. 1981; p. 47—51.

W.A.

LACURI ŞI VOPSELE

Înmulţirea erorilor la calcularea absorbţiei şi difuziunii. La calcularea recepturilor de coloranţi şi aplicarea lor la producerea de sisteme pigmentate, ca de exemplu lacuri, materiale plastice, etc., există trei posibilităţi pentru tratarea substanţelor colorante cînd se folosesc pigmenţi în stare dispersată. Aceştia sînt desemnaţi de obicei ca semifabricate. Pentru fiecare semifabricat şi pentru fiecare lungime de undă se poate defini o caracteristică de remisie care indică desfăşurarea remisiei în funcţie de concentraţia unui amestec de semifabricat şi alb standard. Cum standardizarea unui comportament tinctorial al sistemelor pigmentate cere atît o adaptare la intensitate, dar şi o adaptare la

nuanţă, se caută să se adopte comportarea la absorbţie şi la difuziune unor valori standard date. La calcularea constantelor optice se pot ivi, însă, erori, care se multiplică şi conduc uneori la îngreunarea constantelor optice. Se arată în articol cum asemenea erori pot fi înlăturate.

VOLMER, R., Farbe Lack, 87, nr. 1, ian. 1981, p. 12—15.

E.B.

Soluţii aproximative pentru teoria straturilor transparente pe un fond de dispersie. Teoria straturilor transparente pe un fond de dispersie conduce în general la integrale care nu sînt complet rezolvabile. În articol se arată că este posibil ca integralele care apar în teoria straturilor transparente să fie descrise destul de exact prin simple funcţii exponenţiale. Soluţia aproximativă este nereversibilă, ceea ce reprezintă un caz ideal. În cazul culorilor de tipar se pot obţine pelicule practic identice în ceea ce priveşte concentraţia şi grosimea peliculei pe folii poliesterice transparente. Din măsurătorile de transmisie pe foliile imprimate se pot calcula extincţiile după o formulă empirică, care este indicată în articol. Atît la calculul prin formula aproximativă cît şi la cel prin formula empirică devierile faţă de soluţia teoretic exactă sînt de regulă sub 1% (relativ).

SCHMELZER, H., Farbe Lack, 87, nr. 1, ian. 1981, p. 15—18.

E.B.

COROZIUNE

Folosirea benzotriazolului ca inhibitor de coroziune. Benzotriazolul este un inhibitor foarte eficient pentru prevenirea coroziunii cuprului şi a aliajelor de cupru. Prin tratarea suprafeţei cu benzotriazol se poate preveni pătarea cuprului la temperatura camerei şi se micşorează considerabil viteza de oxidare a cuprului în aer la temperaturi mai mari de 350°C. Acoperirea cu benzotriazol este foarte eficientă în special în timpul conservării şi transportului obiectelor din cupru. Cea mai importantă aplicaţie a acestui inhibitor o constituie protejarea materialelor cuproase în condiţii de imersare. Pe bază de benzotriazol au fost elaborate soluţii de curăţare a suprafeţelor, detergenţi, sisteme de încălzire şi de răcire şi alte fluide. În ultimul timp benzotriazolul se foloseşte din ce în ce mai des pentru tratarea pieselor de interes arheologic şi istoric.

WALKER, R., J. Chem. Educ., 57, nr. 11, noiem. 1980, p. 789—791.

I.B.

Influenţa HCl asupra coroziunii prin străpungere a fierului şi nichelului în soluţii sulfurice de dimetilformamidă şi dimetil-sulfoxid. Influenţa HCl asupra comportării anodice a Fe şi Ni în soluţii sulfurice de DMSO şi DMF depinde de conţinutul de apă al soluţiilor. În soluţii anhidre, HCl nu duce la coroziune prin străpungere. În prezenţă de apă, pe Fe şi Ni se formează straturi pasive de oxizi, care în domeniul conţinuturilor de apă mici şi mijlocii sînt distruse de HCl, corodîndu-se prin străpungere. La conţinuturi mari de apă (peste 50%), ambele metale trec în soluţie, în prezenţă de HCl, fără pasivitate. Atît DMSO, cît şi DMF manifestă o acţiune inhibitoare, care este mai accentuată în cazul DMSO. În raport cu Ni, Fe apare mai sensibil la coroziunea prin străpungere.

SCHWABE, K. şi SUSCHKE, H. D., Korrosion, 12, nr. 1, 1981, p. 30—46.

A.W.

Influenţa clorului adsorbit asupra straturilor de hidroxid de nichel precipitate catodic. Prin degajarea catodică de H_2, din soluţii de azotat de nichel precipită α-$Ni(OH)_2$ verde, cu o morfologie sticloasă. Acest hidroxid pasivează un electrod de nichel. În soluţiile de clorură de nichel, după o adsorbţie prealabilă de clor, pe catod precipită un hidroxid de nichel negru, care nu prezintă caracteristici de pasivare. Cercetările au putut pune în evidenţă coexistenţa ambilor hidroxizi şi transformările lor reciproce.

FISCHER, W,. şi HORNUNGER, I., KORROSION 12, nr. 1, 1981, p. 19—29

A.W,

PETROCHIMIE

Rafinarea gazelor petroliere lichefiate pentru mărirea flexibilităţii proceselor. Hidrocarburile saturate uşoare C_3-C_5 pot fi transformate în mono-olefinele corespunzătoare, care polimerizează sau reacţionează cu componenţele izomerizate din gazele petroliere lichefiate, pentru producerea de combustibili sau de produse petrochimice. Construcţia unei rafinării pentru gaze petroliere lichefiate este justificată din punct de vedere economic pentru anumite zone din S.U.A. şi Canada. Creşterea producţiei de ţiţei şi introducerea în benzină a unor compuşi cu presiune de vapori ridicată, cum ar fi metanolul, vor conduce la un surplus de gaze lichefiate cu conţinut mare de C_3-C_4, care poate fi valorificat superior prin transformare în produse petrochimice. În acest sens autorii propun o schemă complexă de prelucrare a gazelor lichefiate, justificată printr-un calcul economic complex.

CRAIG, R. G. şi WHITE, E. A., Hydroc. Process., 59, nr. 12, dec. 1980, p. 111—114.

I.B.

Folosirea gazului de sinteză ca materie primă pentru fabricarea de olefine. Datorită creşterii rapide a preţurilor hidrocarburilor şi a limitării potenţialului de materii prime hidrocarbonate uşoare, care prin cracare să furnizeze etenă, au fost iniţiate cercetări pentru obţinerea de gaze lichefiate C_2-C_5 din cărbune. În acest scop a fost elaborat un proces de gazificare a cărbunilor, prin pulverizare cu vapori de apă şi cu oxigen, pentru obţinerea de gaz de sinteză, care apoi reacţionează în prezenţa unui catalizator Fischer-Tropsch modificat. Acest catalizator pe bază de molibden a fost produs de firma Dow Chemical Co. şi transformă peste 70% din gazul de sinteză în hidrocarburi uşoare C_2-C_5. Sînt prezentate caracteristicile şi performanţele acestui catalizator: selectivitatea, productivitatea, toleranţa la compuşi cu sulf şi altele.

MURCHISON, C. B. şi MURDICK, D. A., Hydroc. Process., 60, nr. 1, ian. 1981, p. 159—164.

I.B.

Lubrifianţii superiori necesită uleiuri de bază mai bune. Fabricarea lubrifianţilor moderni trebuie să ia în considerare o serie de factori, dintre care cei mai importanţi sînt caracteristicile uleiului, calitatea ţiţeiurilor din care provin şi alegerea judicioasă a proceselor tehnologice. Formularea de uleiuri superioare din ţiţeiuri mai sărace necesită cercetări suplimentare pentru elaborarea de noi procese tehnologice sau de ameliorare a celor clasice. Autorul prezintă influenţa diferiţilor factori tehnologici asupra calităţii uleiului obţinut, subliniind tendinţele moderne ale acestora. Deşi se dispune în prezent de o varietate foarte mare de aditivi, proprietăţile iniţiale ale uleiurilor de bază nu trebuie neglijate sau subestimate. Sînt discutate proprietăţile iniţiale ale uleiurilor în corelaţie cu procesele tehnologice care le asigură un nivel cît mai ridicat.

HOURNAC, R., Hydroc. Process., 60, Nr. 1, ian. 1981, p. 207—211.

I.P.

APE REZIDUALE. POLUARE

Descompunerea biologică a nitroderivaţilor aromatici în apele reziduale. S-a cercetat posibilitatea biodegradării nitroderivaţilor aromatici din apele reziduale industriale prin două metode: a mălului activ şi a peliculei biologice. S-a stabilit că 4-nitrofenolul din apele reziduale, aflat în concentraţii pînă la 400 mg/l, se poate descompune prin adaosuri de măl activ, în proporţie de peste 99%. Amestecurile de 4-nitrofenol; 1-clor-2,4-dinitrobenzen; 1,4-diclor-2-nitrobenzen; 2-clornitrobenzen; 4-clornitrobenzen şi 1-nitronaftalină, cu un conţinut total pînă la 100 mg/l, se pot descompune mai avantajos prin metoda peliculelor biologice, depuse pe suporturi speciale în formă de disc (se dă schema).

JAKÓBCZYK, J., KWIATKOWSKI, M. şi OSTROWSKA, J., Przem. Chem., 60, nr. 1, ian. 1981, p. 14—18.

G.G.

PROTECȚIA MUNCII

Analiza acțiunii explozive potențiale cauzată de eliberarea, pe scurt timp, în atmosferă a unor cantități de gaze combustibile. 2. Verificarea legităților modelare pe baza analizei unor cazuri de pagube. Pentru evaluarea tăriei unei unde de presiune, după spargerea unor recipienți de gaze lichefiate, sub presiune, urmată de aprindere. S-a prezentat în prima parte a lucrării un model teoretic. Acest model a putut fi asigurat prin experimentări pe recipiente de circa 500 kg capacitate. În prezentul articol se discută principiile analizei pagubelor, mai ales acțiunea undelor de presiune asupra clădirilor și elementelor constructive și criteriile după care se evaluează pagubele. S-au ales apoi, spre exemplificare, trei cazuri de explozii la recipiente de 30 t hidrocarburi. Presiunea de vîrf maximă la unda de presiune a fost 0,3 bar. Se arată recalcularea presiunilor de vîrf la unde de presiune deflagrative ținînd seamă de comportarea dinamică a părților de construcție. O serie de diagrame sînt indicate pentru evaluarea presiunii de vîrf și duratei de acțiune a undei de presiune deflagrative în funcție de distanță și de cantitatea de gaz eliberată.

GIESBRECHT, H., HEMMER, G., HESS, K., LEUCKEL, W. și STOECKEL, A., Chem.-Img.-Tech., 53, nr. 1, ian. 1981, p. 1—10.

E.B.

Un nou test de depistare a expunerii la tricloretenă. După ce se arată că tricloretilena, al cărei consum anual se ridică (în Franța) la zeci de mii de tone, se utilizează după două procedee, la cald și la rece, sînt trecute în revistă intoxicațiile posibile, pe care le provoacă. Se enumeră măsurile de prevenire pe plan tehnic și medical, iar apoi procedeele de depistare: măsurători fizice efectuate în atmosfera de lucru, dozări biologice în aerul expirat, dozarea acidului tricloracetic și a tricloretanolului în urină. Pe aceste două din urmă dozări combinate, efectuate după o metodă perfecționată și originală se bazează procedeul pus la punct la I.N.R.S. (Institutul național francez de cercetare și securitate).

* * * Travail & Sécurité, nr. 1, ian. 1981 p. 6—7.

A.W.

DIVERSE

Determinarea reziduului de etilentiouree în vin prin cromatografie de lichide la presiune ridicată (HPLC). Etilen-bis-ditiocarbamații sînt fungicide folosite pentru controlul multor maladii criptogamice în viticultură, fructicultură, horticultură și floricultură. Etilentiourea este unul din produsele de descompunere a etilen-bis-ditiocarbamaților. El are acțiune cancerigenă. Autorii au propus o metodă de îndepărtare a reziduurilor de etilentiouree din vin. Ea constă în extragerea etilentioureei cu clorură de metilen, în prezență de sulfat de sodiu, purificare pe alumină și determinare prin cromatografie lichid-lichid, la presiune ridicată și detectare în ultraviolet la 244 nm. La o concentrație de 0,04—0,12 p.p.m., recuperarea etilentioureei este de 60—75%. Limita de detectare în vin este de aproximativ 2 ng, respectiv 25 p.p.b.

LAZZARINI, C., ROSSI, E. și DEL RE, A., Chim. Ind. (Milano), 62, nr. 12, dec. 1980, p. 923—926.

E.B.

Metodă grafică de analiză cinetică a polimerizării. Este propusă o metodă grafică de rezolvare a sistemului de ecuații diferențiale, care stă la baza analizei cinetice a polimerizării multifuncționale. Metoda include trei etape principale: transformarea sistemului de ecuații diferențiale într-un sistem de ecuații algebrice cu ajutorul transformării Laplace, rezolvarea grafică a sistemului de ecuații algebrice și găsirea unei soluții aproximative, determinarea soluției finale printr-o transformare reciprocă pe baza ecuației Fourier-Mellin. În acest mod se pot obține expresii pentru distribuția mărimii moleculare, pentru numărul moleculelor de polimer și masa moleculară a acestora, precum și pentru gradul mediu de ramificare. Sînt analizate rezultatele experimentale obținute la polimerizarea anionică a stirenului inițiată de compuși organometalici.

DEYUE, Y., GUOYING, L. și YUANSHENG, J., Scientia Sinica, 24, nr. 1, ian. 1981, p. 46—60.

I.B.

Evaluarea detergenților sub aspectul utilizării lor. Se prezintă o metodă de testare a capacității de curățire a suprafețelor dure. Din punctul de vedere al metodei de măsurare, testul constă în urmărirea îndepărtării componentelor pigmentate din murdării artificiale conținînd grăsimi și pigmenți. Cu ajutorul unor metode de trasori radioactivi s-a putut dovedi că îndepărtarea pigmenților decurge paralel cu cea a grăsimilor. Metoda de testare furnizează rezultate bine reproductibile și clar diferențiate. Procedeul de testare ca atare se apropie de condițiile practice. Rezultatele obținute pe exemple selecționate de murdărie și de substrat sînt bine corelate cu rezultatele de curățire obținute la utilizările practice în gospodării. Metoda de testare necesită o aparatură simplă și poate fi pusă în aplicare de un personal cu calificare medie, cu condiția menținerii strict constante a modului de lucru. Elaborarea unor exemple adecvate de murdărie și de substrat, cît și verificarea statistică a prevederilor ce se pot deduce din valorile determinate, mai necesită numeroase serii de experiențe.

KIEWERT, E., SEIFEN-Öle-Fette-Wachse, 107, nr. 2, 5 febr. 1981, p. 35—40

A.W.

Cercetări privind plantele medicinale din Apeninii din provincia Modena. Plante de cultură. 4. Date asupra conținutului de uleiuri esențiale al plantelor din specia Salvia. S-au studiat componentele principale ale uleiurilor esențiale obținute din Salvia officinalis L. și varietatea ei lavandulifolia (sau montanina) și din Salvia sclarea L., prin cromatografie de gaze (GLC) și prin GLC — spectrometrie de masă. Se discută diferențele de conținuturi ale uleiurilor esențiale în funcție de locul de creștere a plantei, precum și de părțile de plante supuse distilării.

PECORARI, P., MELEGARI, M., VAMPA, G., ALBASINI, A., RINALDI M. și BIANCHI, A., Boll. Chim. Farm., 119, nr. 10, oct. 1980, p. 584—590.

A.W.

Recuperarea de frigorii din gazele naturale lichefiate. Lichefierea gazelor naturale este un proces care consumă multă energie. Astfel energia necesară lichefierii gazelor naturale exportate din Algeria în Franța pe calea maritimă reprezintă circa 17% din energia gazelor transportate. La aceasta se mai adaugă aproape 3% pentru transportul gazelor în Franța. Deci energia echivalentă a circa 20% din cantitatea de gaze naturale se consumă pentru transportul gazelor în Franța. Însă o parte din această energie poate fi recuperată prin alegerea judicioasă a unor procese care să folosească frigoriile gazelor naturale lichefiate. O tonă de gaze naturale lichefiate la −162°C conține 280 000 frigorii cînd se vaporizează la presiunea atmosferică, ceea ce reprezintă circa 1,6% din căldura degajată la arderea completă a gazelor vaporizate. O cantitate suplimentară de frigorii poate fi recuperată prin schimb de căldură cu gazele lichefiate. Sînt prezentate și discutate diferite posibilități de recuperare și de folosire superioară a energiei conținute de gazele naturale lichefiate.

BOURGUET, J. M., Hydroc. Process., 60, nr. 1, ian. 1981, p. 167—172.

I.B.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.P.A.C.—București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 15 25 80 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației; de vînzare la librăriile din țară. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1-136—1-137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.
Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării DGPTc 137/45/1981.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA • Enterprise for Foreign Trade • Bucharest — ROMANIA • 202 A, Splaiul Independenței • Telephone: 49.50.60, 49.50.10 • Telex: 11489, 10074 Danaz-R • P.O.B. 3915 • Cables: Danaz-R

centrul de calcul al industriei chimice

BUCUREȘTI — Splaiul Independenței Nr. 202 A • Sector 6 • Telefon: 49 7 915

CENTRUL DE CALCUL AL INDUSTRIEI CHIMICE EXECUTĂ LUCRĂRI DE INFORMATICĂ ÎN DOMENIILE:

• CERCETARE-PROIECTARE DE INSTALAȚII CHIMICE

— calcule tehnico-științifice complexe
— calcule de simulare a instalațiilor chimice complexe și a proceselor și operațiilor unitare
— elaborarea de modele și algoritmi pentru calcule din ingineria chimică
— elaborarea de modele și algoritmi pentru calculul proprietăților fizico-chimice a substanțelor pure și amestecurilor
— lucrări de desen automat a documentațiilor grafice
— o gamă largă de aplicații informatice pentru dimensionarea pe calculator a echipamentelor tehnologice

• CONDUCERE ECONOMICĂ

— analize de sistem, proiecte de aplicații informatice și prestări de servicii de informatică în domeniile conducerii producției, planificării, investițiilor, financiar-contabile, aprovizionare-desfacere, personal etc.
— proiecte privind organizarea și funcționarea centrelor de calcul

• CONDUCERE COMPLEXĂ A PROCESELOR TEHNOLOGICE

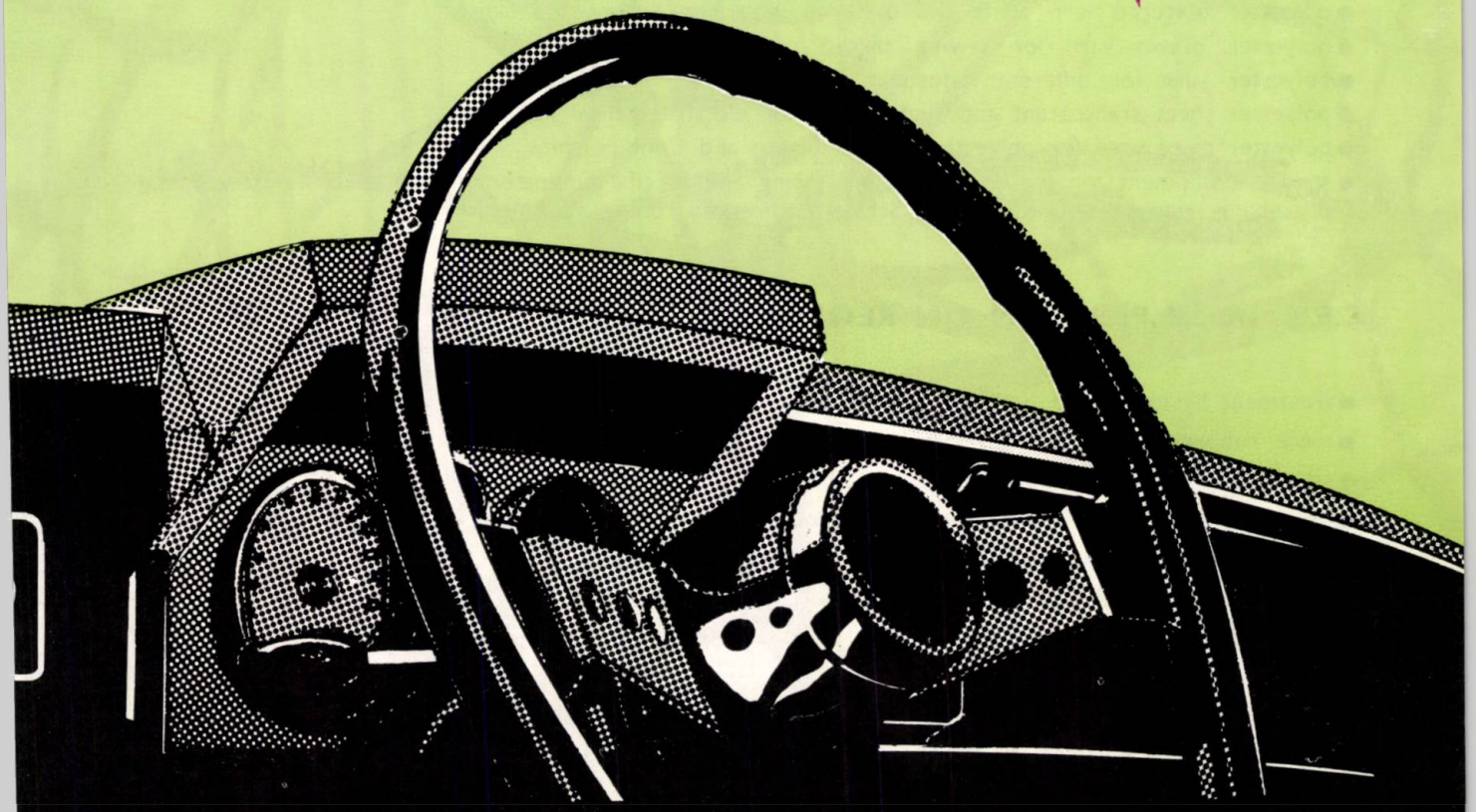
— studii de proces și documentație tehnico-economică pentru conducerea cu echipamente de calcul a proceselor tehnologice din industria chimică
— programe de bază și aplicative pentru echipamente de calcul destinate conducerii proceselor
— elaborarea de modele și algoritmi de conducere a proceselor
— implementarea programelor la beneficiar
— asistența tehnică și pregătirea personalului pentru montaj, punerea în funcțiune și exploatarea sistemelor de calcul pentru conducerea proceselor tehnologice

• PRELUCRARE DE DATE PE CALCULATOR

— Sisteme de calcul Felix C 512 și Coral 4011

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manu-

Exporter:
PETROLEXPORT

synthetic fibres works
iassy-romania

MODERN UNIT OF MAIN IMPORTANCE IN ROMANIAN CHEMICAL INDUSTRY PRODUCE AND SUPPLY:

- polyester fibre cotton, wool and flax type, white, bright and coloured
- polyester textile yarn white (twisted) for courtains and tissues
- polyester textured yarn white and dyed for knittings, tissues and cloths
- polyester drawn yarn for sewing thread
- polyester yarn for different industrial uses
- polyester sheet transparent and slightly dull for electrotechnical industry
- polyester chips used for polyester fibre and yarn and Condux chips
- specific equipment for synthetic fibre processing and specific equipment for chemical industry, metal processing, refrigeration equipment, Schweiter licenced coning machines

C.F.S. IASSY PERFORM ON REQUEST:

- treatment by ionitriding
- piece rubbering on metal support
- special teething at tooth gears
- parts processing with machine tools, special outfits and machine tools
- housing processing and spindle drill processings for shafts
- cutting wheels for tow-to-top processing

The products manufactured by the Synthetic Fibres Works Iassy are exported by:

1. **ROMANOEXPORT** • FOREIGN TRADE ENTERPRISE • Service 471 • Telex: 11186, 11400 • Bucharest-Romania (yarns and fibres)

2. **CHIMIMPORTEXPORT** • FOREIGN TRADE COMPANY • Service 7 • Telex: 11184, 11697 • Bucharest-Romania (chips and chemical products)

3. **INDUSTRIALEXPORTIMPORT** • FOREIGN TRADE ENTERPRISE • Service 42.2 • Telex: 10052 • Bucharest-Romania (machines, aggregates and equipments)

SYNTHETIC FIBRES WORKS ARE AT THE DISPOSAL OF ALL REQUIRERS FOR ANY INFORMATION CONCERNING THEIR PRODUCTS AND FOR SERVICE

PRODUCER: SYNTHETIC FIBRES WORKS IASSY • Code 6600 •

ROMANIAN

PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P.O.B.: 1—74
Telephone: 16.06.36
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene